

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326034

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

B01D 39/20

B01D 53/86

B28B 3/26

F01N 3/02

F01N 3/28

(21)Application number : 2001-134732

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 01.05.2001

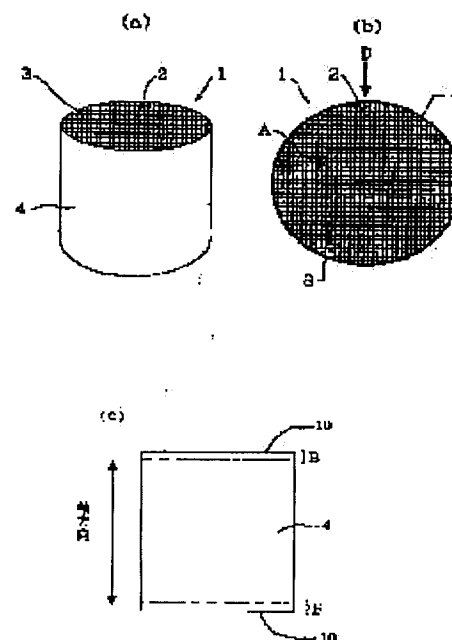
(72)Inventor : KATO YASUSHI
NOGUCHI YASUSHI
OGAWA MASAHIITO

(54) POROUS HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structure which satisfies requirements for the improvement of its cleaning performance and for the improvements of erosion resistance and canning property in a good balance, and which is preferably used as a carrier of a catalyst for cleaning the exhaust gas from automobiles.

SOLUTION: The honeycomb structure is constituted of porous cell partition walls 2 forming a composite body of a plurality of cells 3 each adjacent to one another and a porous honeycomb outer wall 4 for holding while surrounding the outermost cells situating at the outermost periphery of the composite body of the cells 3. In the honeycomb structure, the porosity is <30%, the fundamental wall thickness (T_c) of the partition walls 2 mentioned above is <0.076 mm, the average surface roughness (RaS) of the outer wall is $\geq 0.5 \mu\text{m}$, and/or the average height (RzDINS) from the maximum point to the next minimum point of the surface of the outer wall 4 is $\geq 5 \mu\text{m}$. The honeycomb structure contains a talc component and a kaolin component, and the talc component contains coarse particles having an average particle size of $\geq 7 \mu\text{m}$ and fine particles having particle sizes not larger than those of the coarse particles and the kaolin contains coarse particles having particle sizes of $\geq 7 \mu\text{m}$ and fine particles having particle sizes not larger than those of the coarse particles.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Cell partitions of porosity which forms a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It is the honeycomb structured body which comprised a honeycomb outer wall of porosity which surrounds and holds an outermost periphery cell located in an outermost periphery of this cell complex, While porosity is not less than 5% of less than 30% and basic wall thickness (T_c) of said septum is $0.030\text{ mm} \leq T_c < 0.076\text{ mm}$, A honeycomb structured body to which average surface roughness (R_{a_s}) of an outer wall is characterized by an average height ($RzDIN_s$) from a maximum point on $0.5\text{ micrometer} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ micrometer}$ and/or the surface of an outer wall to the next minimum point being $5\text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50\text{ micrometer}$.

[Claim 2]The honeycomb structured body according to claim 1, wherein said average surface roughness (R_{a_s}) is $0.5\text{ micrometer} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ micrometer}$ and an average height ($RzDIN_s$) from said maximum point to the next minimum point is $5\text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50\text{ micrometer}$.

[Claim 3]The honeycomb structured body according to claim 1, wherein said average surface roughness (R_{a_s}) is $1.0\text{ micrometer} \leq R_{a_s} \leq 10\text{ micrometer}$ and an average height ($RzDIN_s$) from said maximum point to the next minimum point is $10\text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50\text{ micrometer}$.

[Claim 4]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3, wherein a numerical aperture (P) of a honeycomb structured body is not less than 83%.

[Claim 5]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4, wherein outer wall thickness (T_s) of a honeycomb structured body is 0.076 mm or more.

[Claim 6]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5, wherein an average surface pole diameter of said outer wall is larger than an inside pole diameter of an average.

[Claim 7]Average surface roughness (R_{a_c}) of said cell partitions that an average height ($RzDIN_c$) from a maximum point on $0.5\text{ micrometer} \leq R_{a_c} \leq 10\text{ micrometer}$ and/or said surface of cell partitions to the next minimum point is $5\text{ micrometer} \leq RzDIN_c \leq 50\text{ micrometer}$. A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 6 by which it is characterized.

[Claim 8]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 7, wherein fine pores which have a pole diameter of 1 micrometers or more in a honeycomb structured body are more than 90 capacity % of whole pore volume.

[Claim 9]Said outermost periphery cell as 1st starting point cell [1st] to one within the 5-20th limits that follow an inner direction from there of the 1st terminal point cells, A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 8, wherein each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) has the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / T_c \leq 3.00$ between said basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 10]Said outermost periphery cell as 1st starting point cell [1st] to one within the 5-15th limits that follow an inner direction from there of the 1st terminal point cells, The honeycomb structured body according to claim 9, wherein each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-15}) has the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-15}) / T_c \leq 3.00$ between basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 11]Each cell-partitions thickness to one within the 3-5th limits that follow an inner direction from there considering the following cell which adjoins said 1st terminal point cell in an inner direction as 1st starting point cell [2nd] of the 2nd terminal point cells so that it may become uniform thickness substantially, The honeycomb structured body according to claim 9 or 10 having made it change so that it may become thin one by

one toward an inner direction, and coinciding thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 12]The following cell which adjoins said 1st terminal point cell in an inner direction as 1st starting point cell [2nd], Each cell-partitions thickness to one within the 3-5th limits that follow an inner direction from there of the 2nd terminal point cells so that a section of each cell partitions may become inverted trapezium-like, The honeycomb structured body according to claim 9 or 10 having made it change so that it may become thin one by one toward an inner direction, and coinciding thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 13]The following cell which adjoins said 1st terminal point cell in an inner direction as 1st starting point cell [2nd], Each cell-partitions thickness to one within the 3-5th limits that follow an inner direction from there of the 2nd terminal point cells, The honeycomb structured body according to claim 9 or 10, wherein a section of each cell partitions made it change to spool shape so that it may become thin one by one toward an inner direction and coincides thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c) in it.

[Claim 14]While having the relation between $1.10 \leq Tr_1/T_c \leq 3.00$ between said basic cell partition thickness (T_c), cell-partitions thickness (Tr_1) of an outermost periphery cell, An outermost periphery cell as 1st starting point cell [3rd] to one within the 5-20th limits that follow an inner direction from there of the 3rd terminal point cells, Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) between basic cell partition thickness (T_c), So that it may have the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / T_c \leq 3.00$ and a section of each cell partitions may become the shape of an inverted trapezium, spool shape, or uniform thickness, The honeycomb structured body according to claim 9 making it change so that it may become thin one by one toward an inner direction, and coinciding thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 15]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 9 thru/or 14, wherein each of said cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) has the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / T_c \leq 2.50$ between said basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 16]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 9 thru/or 14, wherein each of said cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) has the relation between $1.20 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / T_c \leq 1.60$ between said basic cell partition thickness (T_c).

[Claim 17]A vertical section product to shaft orientations of a honeycomb structured body is more than 160-cm^2 , and an outermost periphery cell as 1st starting point cell [1st], Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{10-40}) to one within the 10-40th limits that follow an inner direction from there of the 1st terminal point cells between basic cell partition thickness (T_c), A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 9 thru/or 16 having the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{10-40}) / T_c \leq 3.00$.

[Claim 18]a honeycomb structured body -- on the other hand -- or a honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 17 characterized by a part of less than 30-mm septum portion or a value of porosity (%) which is all boiled and can be set being smaller than a value of porosity (%) in other septum portions by five or more from both open end sides.

[Claim 19]The honeycomb structured body according to claim 18, wherein length from an open end side of a septum portion whose value of said porosity is [five or more] small is not uniform.

[Claim 20]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 19, wherein wall thickness of cell partitions in an open end side of one side of a honeycomb structured body or both is thicker than wall thickness of cell partitions in other portions.

[Claim 21]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 9 thru/or 20, wherein said $T_c \leq 0.056\text{mm}$.

[Claim 22]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 21, wherein B axis flexural strength is 0.8 or more MPa.

[Claim 23]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 22 characterized by coming to form a honeycomb structured body from one sort or two sorts or more of materials chosen from a group which consists of cordierite, alumina, mullite, silicon nitride, aluminum titanate, zirconia, and silicon carbide.

[Claim 24]sectional shape of a honeycomb structured body -- a circle, an ellipse, an ellipse, a trapezoid, a triangle, a quadrangle, a hexagon, or right and left -- a honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 23 being unsymmetrical odd shape.

[Claim 25]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 24, wherein sectional shape of a cell is a triangle or a hexagon.

[Claim 26]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 25, wherein a honeycomb structured body is used for a carrier for motor exhaust purifying catalysts.

[Claim 27]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 26 which a catalyst component's being supported by cell partitions of a honeycomb structured body, being grasped in a peripheral face of an outer wall, and including in a catalytic converter.

[Claim 28]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 27, wherein an intersection of cell partitions of a honeycomb structured body is formed so that it may have a curvature radius of 1.2 mm or less.

[Claim 29]A honeycomb structured body given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 28, wherein an intersection where said cell partitions and said honeycomb outer wall touch is formed so that it may have a curvature radius of 1.2 mm or less.

[Claim 30]A manufacturing method of a honeycomb structured body manufacturing using a raw material characterized by comprising the following.

Cell partitions of porosity which forms a complex of two or more cells which adjoined, respectively.

It is a manufacturing method of a honeycomb structured body indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 29 which comprised a honeycomb outer wall of porosity which surrounds and holds an outermost periphery cell located in an outermost periphery of this cell complex, Said talc ingredient contains at least particle talc which has 2/3 or less mean particle diameter of coarse-grain talc which has the mean particle diameter of not less than 7 micrometers, and said coarse-grain talc including a talc ingredient and a kaolin component, And particle kaolin which has 2/3 or less mean particle diameter of coarse-grain kaolin in which said kaolin component has the mean particle diameter of not less than 7 micrometers, and said coarse-grain kaolin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to an especially suitable honeycomb structured body for the carrier for automobile exhaust purification, etc. and a manufacturing method for the same which were able to balance purification performance, the endurance of the end face, and canning nature about a porosity honeycomb structured body and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The porosity honeycomb structured body is widely used for filters, such as catalyst support, such as catalyst support for automobile exhaust purification, and a filter for diesel-power-plant exhaust gas, etc. When used for emission gas purification, such as such an automobile engine, it is in the tendency for emission control to be tightened up every year, from consideration of an environmental problem, and the exhaust gas cleaning catalyst is asked for improvement in purification performance that it should correspond to this. On the other hand, from the field of engine development, the inclination of low fuel consumption and a high increase in power is shown notably, and the exhaust gas cleaning catalyst is asked also for reduction of pressure loss that it should correspond to such a situation. Then, in order to solve such a problem, a honeycomb structured body is making thickness of the septum much more thin, improving breathability and reducing pressure loss, moreover the weight saving of the exhaust gas cleaning catalyst was carried out, calorific capacity was reduced, and the motion which raises the purification performance at the time of warming up has become strong.

[0003]On the other hand into the exhaust gas discharged from an engine, various foreign matters may enter, there is a problem that a honeycomb structured body is shaved off by these (erosion), and improvement of erosion-proof nature is also called for.

[0004]In order for improvement in purification performances, such as such formation of low-fever capacity and pressure loss, and the improvement in erosion-proof nature to conflict generally and to realize [for example,] low-fever capacity-ization, if the porosity of a honeycomb structured body is raised or wall thickness is made thin, the intensity as a honeycomb structured body will fall and erosion-proof nature will fall.

[0005]Although a honeycomb structured body is used for metal cans etc. in such a use, grasping via grasping material, It is necessary to grasp by fixed intensity but so that a gap of a can and a honeycomb structured body may not take place in the case of use, and improvement in canning nature to which a gap does not take place in the intensity or the low retention span which bears this is called for.

[0006]As a means to solve erosion-proof nature, for example to JP,2000-51710,A. The honeycomb structured body which made only the septum near the open end side thickness, and the honeycomb structured body by which the open end side was elaborated by the open end side of the substrate of honeycomb structure by applying and calcinating glass components, such as a cover coat and water glass, are indicated. However, although the porosity of the open end side is indicated to be 5 to 35% in the item gazette, only the honeycomb structured body whose porosity of other portions is 36% is indicated, and, now, coexistence of the formation of low-fever capacity, erosion-proof nature, and canning nature cannot be aimed at. Porosity, septum thickness, and the relation of surface roughness are not described at all.

[0007]In order to improve canning nature, when extruding a honeycomb structured body, the honeycomb structured body which provided unevenness in the outer wall surface by the method of giving vibration is indicated by JP,2-207846,A. However, since this method has a problem on which a septum goes out in the case of extrusion when septum thickness becomes thin, it is difficult to apply to a honeycomb structured body with a thin septum. While providing unevenness in the outer wall surface by spraying sandblasting and a ceramic raw material on the surface at JP,2-86847,A, a honeycomb structured body in which the granularity of a rugged

surface is coarser than other fields, and a manufacturing method for the same are proposed. However, in this method, an additional process is needed, and it is not economically desirable. Porosity, septum thickness, and the relation of surface roughness are not described at all by these gazettes, either, and neither erosion-proof nature nor low-fee capacity-ization is considered.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of an above-mentioned problem, and is a thing.

The purpose is to fill improvement in the purification performance of **, and the demand on erosion-proof nature and a canning disposition with sufficient balance, and to provide a suitable honeycomb structured body especially as a carrier for motor exhaust purifying catalysts, etc.

This invention aims further to let the above-mentioned honeycomb structured body, especially porosity provide the manufacturing method of the good honeycomb structured body of canning nature small.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, as a result of doing research including various examinations, in order to attain low-fee capacity-ization, generally it is necessary to enlarge porosity, to make cell partitions thin and to make it the reverse, for raising erosion-proof nature, and. It found out that good erosion-proof nature was obtained by making a septum thin, when influence which it has on the erosion-proof nature of porosity will find out becoming larger and will attain the same calorific capacity, if septum thickness becomes thin, and making porosity small. If porosity is stopped to less than 30%, canning nature will fall, but. It finds out that this cause is because the outer wall surface became smooth, Average surface roughness (Ra_s) by setting an average height ($RzDIN_s$) from a maximum point on 0.5 micrometer $\leq Ra_s \leq 10$ micrometer and/or the surface of an outer wall to the next minimum point to 5 micrometer $\leq RzDIN_s \leq 50$ micrometer. While finding out that canning nature was improvable, a pole diameter found out that the above-mentioned Ra_s and $RzDIN_s$ could be attained, when fine pores of 1 micrometers or more used more than 90 capacity % of whole pore volume. The 1st invention is based on the above-mentioned knowledge.

[0010] Namely, porous cell partitions with which the first invention forms a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It is the honeycomb structured body which comprised a honeycomb outer wall of porosity which surrounds and holds an outermost periphery cell located in an outermost periphery of this cell complex, While porosity is not less than 5% of less than 30% and basic wall thickness (Tc) of said septum is 0.030 mm $\leq Tc \leq 0.076$ mm, Average surface roughness (Ra_s) of an outer wall that an average height ($RzDIN_s$) from a maximum point on 0.5 micrometer $\leq Ra_s \leq 10$ micrometer and/or the surface of an outer wall to the next minimum point is 5 micrometer $\leq RzDIN_s \leq 50$ micrometer. A honeycomb structured body by which it is characterized is provided.

[0011] In this invention, Ra_s is 0.5 micrometer $\leq Ra_s \leq 10$ micrometer, $RzDIN_s$ And 5 micrometer $\leq RzDIN_s \leq 50$ micrometer, Ra_s is 1.0 micrometer $\leq Ra_s \leq 10$ micrometer preferably, And it is preferred that $RzDIN_s$ is 10 micrometer $\leq RzDIN_s \leq 50$ micrometer at a point which raises canning nature further, and it is preferred that a numerical aperture (P) of a honeycomb structured body is not less than 83% at a point which reduces calorific capacity and pressure loss and raises purification performance. As for thickness of an outer wall, it is preferred from a viewpoint on a canning disposition that it is 0.076 mm or more. It is desirable at a point that it enlarges Ra_s and $RzDIN_s$ that an average surface pole diameter of an outer wall is larger than an inside pole diameter of an average. Average surface roughness (Ra_c) of cell partitions is preferred at a point where it raises support power of a catalyst that an average height ($RzDIN_c$) from a maximum point on 0.5 micrometers or more and/or the surface of cell partitions to the next minimum point is not less than 5 micrometers. In a honeycomb structured body, it is preferred that fine pores which have a pole diameter of 1 micrometers or more are not less than 90% of whole pore volume at a point which enlarges Ra and $RzDIN$.

[0012] The 5-20th which follow an inner direction from there considering an outermost periphery cell as 1st starting point cell [1st]. Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) to one 1st terminal point cell of the 5-15th within the limits preferably between said basic cell partition thickness (Tc), $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / Tc \leq 3.00$ -- $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / Tc \leq 2.50$, and having the relation between $1.20 \leq (Tr_1-Tr_{5-20}) / Tc \leq 1.60$ still more

preferably preferably, While improving erosion-proof nature further, it is desirable by raising isostatic intensity at a point which raises canning nature. In this case, the following cell which adjoins the 1st terminal point cell in an inner direction as 1st starting point cell [2nd], Substantially each cell-partitions thickness to one within the 3-5th limits that follow an inner direction from there of the 2nd terminal point cells Uniform thickness, It is preferred to make it change so that it may become the shape of an inverted trapezium or spool shape, and it may become thin one by one toward an inner direction, and to coincide thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c).

[0013]While having the relation between $1.10 \leq Tr_1/T_c \leq 3.00$ between said basic cell partition thickness (T_c), cell-partitions thickness (Tr_1) of an outermost periphery cell, An outermost periphery cell as 1st starting point cell [3rd] to one within the 5-20th limits that follow an inner direction from there of the 3rd terminal point cells, Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) between basic cell partition thickness (T_c), $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 3.00$ -- desirable -- $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 2.50$ -- still more preferably relation between $1.20 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 1.60$, [have and] It is also preferred to make it change so that it may become thin one by one toward an inner direction, and to coincide thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c) so that a section of each cell partitions may become the shape of an inverted trapezium, spool shape, or uniform thickness.

[0014]When a cross-section area of a honeycomb structured body is more than 160-cm^2 , An outermost periphery cell as 1st starting point cell [1st] to one within the 10-40th limits that follow an inner direction from there of the 1st terminal point cells, Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{10-40}) between basic cell partition thickness (T_c), $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{10-40})/T_c \leq 3.00$ -- desirable -- $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{10-40})/T_c \leq 2.50$ -- still more preferably relation between $1.20 \leq (Tr_1-Tr_{10-40})/T_c \leq 1.60$. Having is preferred.

[0015]a honeycomb structured body -- on the other hand -- or it being preferred that a part of less than 30-mm septum portion or a value of porosity (%) which is all boiled and can be set is smaller than a value of porosity (%) in other septum portions by five or more, and from both open end sides, at a point which raises the erosion-proof nature of the end face, It is preferred that length from an open end side of a portion with a small value of porosity is not uniform, either at a point of aiming at coexistence of erosion-proof nature and low-fever capacity. Wall thickness of cell partitions in an open end side of one side of a honeycomb structured body or both is preferred at a point that it raises erosion-proof nature that it is also thicker than wall thickness of cell partitions in other portions.

[0016]Thus, it is desirable when thickening cell partitions near the periphery of a honeycomb structured body and/or being able to make basic wall thickness (T_c) still thinner, and being referred to as $T_c \leq 0.056\text{mm}$ by strengthening an open end side achieve low-fever capacity-ization.

[0017]As for a honeycomb structured body of this invention, it is preferred that flexural strength of B axis is 0.8 or more MPa, It is preferred to come to be formed from one sort or two sorts or more of materials chosen from a group which consists of cordierite, alumina, mullite, silicon nitride, aluminum titanate, zirconia, and silicon carbide. sectional shape of a honeycomb structured body -- a circle, an ellipse, an ellipse, a trapezoid, a triangle, a quadrangle, a hexagon, or right and left -- it is preferred that it is unsymmetrical odd shape, and it is preferred that sectional shape of a cell is also a triangle or a hexagon. It is preferred that an intersection of cell partitions of a honeycomb structured body is formed so that it may have a curvature radius of 1.2 mm or less, and it is also preferred to be formed so that an intersection where cell partitions and an outer wall touch may have a curvature radius of 1.2 mm or less.

[0018]As for a honeycomb structured body of this invention, it is preferred to be used for a carrier for motor exhaust purifying catalysts, and it is also preferred for a catalyst component to be supported by cell partitions, and for it to be grasped in a peripheral face of an outer wall, and to be included in a catalytic converter.

[0019]This invention persons found out that a honeycomb structured body which made porosity small could be manufactured economically by using combining talc and kaolin of particle diameter specific as a raw material, making surface roughness coarse, as a result of examining a manufacturing method of a honeycomb structured body which has the above-mentioned characteristic.

[0020]Namely, porous cell partitions with which the 2nd invention forms a complex of two or more cells which adjoined, respectively, It is a manufacturing method of a honeycomb structured body indicated in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 29 which comprised a honeycomb outer wall of porosity which surrounds and holds an outermost periphery cell located in an outermost periphery of this cell complex, Said talc ingredient contains

at least particle talc which has 2/3 or less mean particle diameter of coarse-grain talc which has the mean particle diameter of not less than 7 micrometers, and said coarse-grain talc including a talc ingredient and a kaolin component, And a manufacturing method of a honeycomb structured body manufacturing using a raw material in which said kaolin component contains particle kaolin which has 2/3 or less mean particle diameter of coarse-grain kaolin which has the mean particle diameter of not less than 7 micrometers, and said coarse-grain kaolin is provided.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained based on a suitable embodiment, this invention is not limited to following embodiments.

[0022] The honeycomb structured body 1 of this invention comprises:

Cell partitions 2 of the porosity which forms the cell 3 of the plurality penetrated to shaft orientations as shown in drawing 1 (a), (b), and (c) which adjoined, respectively.

The porous honeycomb outer wall 4.

Especially, the section as used in this invention means the vertical section to shaft orientations, as long as there is no notice.

[0023] The porosity of the cell partitions 2 with which the feature of this invention constitutes the honeycomb structured body 1, and the whole outer wall 4 is not less than 5% of less than 30%, The thickness (T_s) of the septum 2 is $0.030 \text{ mm} \leq T_c < 0.076 \text{ mm}$, The average surface roughness (Ra_s) of the outer wall 4 three requirements of the average height ($RzDIN_s$) from the maximum height of 0.5 micrometer $\leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or the outer wall 4 surface to the following minimum height being 5 micrometer $\leq RzDIN_s \leq 50 \text{ micrometer}$. It is filling simultaneously. Erosion-proof nature is improvable by making porosity into less than 30% not less than 5%, and setting T_s to $0.030 \text{ mm} \leq T_c < 0.076 \text{ mm}$, attaining low-fever capacity-ization. In this case, when porosity is made into less than 30%, a wall surface becomes smooth too much and. Although canning nature falls, when $0.5 \text{ micrometer} \leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or $RzDIN_s$ set Ra_s to $5 \text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50 \text{ micrometer}$, good canning nature is obtained. In porosity, in less than 5%, calorific capacity becomes large too much, and, in porosity, the amount of erosion becomes large too much in not less than 30%. In T_c , in 0.076 mm or more, calorific capacity becomes large too much, the intensity of a septum runs short in less than 0.03 mm, and the amount of erosion becomes large too much. Here, porosity is made into not less than 30%, and about T_c , although it is possible to obtain the calorific capacity same also as less than 0.076 mm as the thing of this invention, the amount of erosion becomes large too much in this case. If canning nature falls [Ra_s / less than 0.5 micrometer and $RzDIN_s$] too much at less than 5 micrometers, and Ra_s is larger than 10 micrometers and $RzDIN_s$ is larger than 50 micrometers, While unevenness is too large and the variation in a path becomes large too much, the stoma in a honeycomb structure pair increases too much, intensity falls, and it becomes easy to damage. It is preferred to fulfill simultaneously that they are that it is $0.5 \text{ micrometer} \leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$ and $5 \text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50 \text{ micrometer}$ in this invention, It is preferred to fulfill simultaneously that they are that it is $1.0 \text{ micrometer} \leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$ and $10 \text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50 \text{ micrometer}$ to a pan.

[0024] In this invention, porosity shows the volume of the fine pores (hole) in the porous body to the volume of the whole porous body which forms the cell partitions 2 and the outer wall 4 with 100 molar fractions. Basic wall thickness (T_c) means the thinnest wall thickness of the cell partitions of the honeycomb structured body 1. In this invention, although it is preferred that it is uniform to the whole as for wall thickness, when thickening wall thickness of the cell partitions by the side of a peripheral part, it is preferred to make uniform wall thickness of the cell partitions of the other inner part, and the wall thickness of this inner part turns into basic wall thickness (T_c) in this case. When thickening about ten open end side [of a honeycomb structured body] wall thickness, it is preferred to consider it as uniform wall thickness except for that portion, and the wall thickness of the septum except an about ten open end side septum turns into basic wall thickness (T_c) in this case. It is computed as an average of the amount of displacement from a mean line based on the result obtained by measuring on the conditions explained to be average surface roughness (Ra) in the below-mentioned example, and with $RzDIN$. It is computed as an average of the difference of the height of the lowest point of the valley shape portion which shows the following minimum from the height of the peak of the arbitrary mountain shape portions which show the maximum within limits measured on the same conditions as the above. Here, Ra_s and $RzDIN_s$ show Ra and $RzDIN$ of the outer wall 4 respectively, and Ra_c and $RzDIN_c$ show Ra and $RzDIN$ of the cell partitions 2

respectively.

[0025]In this invention, it is desirable at the point that it enlarges Ra_s and $RzDIN_s$ that the average surface pole diameter of the outer wall 4 is larger than the inside pole diameter of an average. Here, an average surface pole diameter means the pitch diameter of the fine pores which appear in the surface of the outer wall 4 as opening fine pores, and the inside pole diameter of an average means the pitch diameter of the fine pores which exist in the inside of the outer wall 4 as embarrassment fine pores. Enlarging the ratio of fine pores with a big pole diameter in the outer wall 4, and when a pole diameter uses not less than 90% of all the fine pores [in / in fine pores of 1 micrometers or more / the outer wall 4] preferably, an average surface pole diameter can be made larger than the inside pole diameter of an average.

[0026]In this invention, if porosity is made into less than 30%, the surface of the cell partitions 2 will also become smooth easily, but, $0.5 \text{ micrometer} \leq Ra_c \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or $(RzDIN_c)$ for the average surface roughness (Ra_c) of cell partitions $5 \text{ micrometer} \leq RzDIN_c \leq 50 \text{ micrometer}$, It is also preferred to be referred to as $1.0 \text{ micrometer} \leq Ra_c \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or $10 \text{ micrometer} \leq RzDIN_c \leq 50 \text{ micrometer}$ still more preferably. The support power of the catalyst at the time of making a catalyst support increases by this, and omission of a catalyst are prevented.

[0027]Porosity considers it as less than 30% not less than 5% as mentioned above, and Ra_s $0.5 \text{ micrometer} \leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$, Preferably $1.0 \text{ micrometer} \leq Ra_s \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or $RzDIN_s$ $5 \text{ micrometer} \leq RzDIN_s \leq 50 \text{ micrometer}$, Preferably, in order that $0.5 \text{ micrometer} \leq Ra_c \leq 10 \text{ micrometer}$ and/or $RzDIN_c$ may set to $5 \text{ micrometer} \leq RzDIN_c \leq 50 \text{ micrometer}$, the average surface roughness (Ra_c) of $10 \text{ micrometer} \leq RzDIN_c \leq 50 \text{ micrometer}$ and/or the cell partitions 2, In the cell partitions 2 and the outer wall 4 which constitute the honeycomb structured body of this invention, it is preferred that the fine pores which have a pole diameter of 1 micrometers or more use more than 90 capacity % of whole pore volume. By considering fine pores as such composition, surface detailed unevenness can be made and above-mentioned Ra and $RzDIN$ can be attained easily.

[0028]In this invention, the fall of pressure loss is carried out to a numerical aperture being not less than 83% few, and since calorific capacity can also be made small, the purification performance of the honeycomb structured body of this invention can be raised. A numerical aperture means here what expressed with 100 molar fractions the ratio of the area which the pore divided with the cell, i.e., a septum, to the area of the honeycomb structured body open end side 10 occupies. A numerical aperture can be raised by making thin decreasing cell density and/or cell partitions. Since the intensity at the time of canning of a carrier can be raised, it is preferred that the thickness of the outer wall 4 shall be 0.076 mm or more.

[0029]In this invention, it is also preferred to thicken the cell partitions 2a by the side of a peripheral part, as shown in drawing 2 at the point which raises erosion-proof nature. Since improvement in isostatic intensity is achieved and the retention span at the time of canning can also be strengthened by thickening the cell partitions 2 by the side of a peripheral part, canning nature also improves. Isostatic intensity is intensity shown with the pressurizing pressure value at the time of destruction by the examination based on automobile standard JASO standard M505-87 here. In drawing 2, the outer wall 4 is approached most, there is the outermost periphery cell 8, and the 2nd cell 9 is following the inner direction from the outermost periphery cell 8. It is Tr_1 about the septum thickness of an outermost periphery cell, and Tr_2 shows the septum thickness of this 2nd cell 9.

Although a graphic display is not carried out, the thickness of the septum of one cell of the 5-15th within the limits is similarly expressed with Tr_{5-15} . The cell partitions 2 are divided roughly into the periphery cell partitions 2a and basic cell partition 2b.

[0030]Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-15}) to one within the 5-15th limits by which the honeycomb structured body of this invention follows an inner direction from there with an outermost periphery cell as the starting point of terminal point cells, It is preferred to carry out the relation between basic cell partition thickness (Tc) as [be / it / $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-15}) / Tc \leq 3.00$]. In order that this value $[(Tr_1-Tr_{5-15}) / Tc]$ may not contribute that it is less than 1.10 to improvement in erosion-proof nature and may not contribute to an improvement of isostatic intensity, either, it does not contribute to improvement in canning nature. If 3.00 is exceeded, calorific capacity and pressure loss will increase. Even if it thickens septum thickness ($Tr_1 - Tr_4$) of the 1-4th cells at a specific rate, If it does not contribute to improvement in erosion-proof nature or isostatic

intensity but even septum thickness of the cell of the 20th henceforth is especially thickened at a specific rate 15th henceforth, while pressure loss will increase, calorific capacity also increases and the mass of a carrier is not more preferred than increasing more than predetermined.

[0031]In [as shown in drawing 3] the honeycomb structured body made from ceramics of this invention, The following cell which adjoins the 1st terminal point cell in an inner direction as 1st starting point cell [2nd], Each cell-partitions thickness to one within the 3-5th limits that follow an inner direction from there of the 2nd terminal point cells, The section of each cell partitions with the shape of an inverted trapezium (drawing 3 (a)), spool shape (drawing 3 (b)), or rectangular form (it is uniform thickness for every cell) (drawing 3 (c)). And it is preferred to make it change so that it may become thin one by one toward an inner direction (what is necessary is just to carry out the ratio made thin within the limits of 1.10-3.00), and to coincide the thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c). Improvement in erosion-proof nature can be aimed at by constituting in this way, suppressing the increase in calorific capacity or pressure loss.

[0032]In this invention, while having the relation between $1.10 \leq Tr_1/T_c \leq 3.00$ between basic cell partition thickness (T_c), the cell-partitions thickness (Tr_1) of an outermost periphery cell, An outermost periphery cell as 1st starting point cell [3rd] to one within the 5-20th limits that follow an inner direction from there of the 3rd terminal point cells, Each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) between basic cell partition thickness (T_c), Have the relation between $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 3.00$, and the section of each cell partitions as mentioned above with the shape of an inverted trapezium, spool shape, or rectangular form. And it is preferred to make it change so that it may become thin one by one toward an inner direction, and to coincide the thickness of the thinnest part with basic cell partition thickness (T_c). By constituting in this way, improvement in pressure loss or a thermal-shock-resistance ratio can be aimed at.

[0033]In this invention, each of cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{5-20}) between basic cell partition thickness (T_c), As mentioned above, when considering it as the conditions further limited so that it might have a relation of $1.10 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 2.50$, and also $1.20 \leq (Tr_1-Tr_{5-20})/T_c \leq 1.60$ takes calorific capacity and pressure loss into consideration, it is preferred practically.

[0034]There is a tendency which the opportunity for a honeycomb carrier to be carried also in large-sized vehicles, such as a track, in recent years increases, and it will be necessary to use the thing large-sized also as a honeycomb carrier. In the case of a large-sized honeycomb carrier, an outermost periphery cell (when the sectional shape of a honeycomb outer wall is circular, the diameter is not less than about 144 mm and a cross-section area is more than about 160-cm²) as 1st starting point cell [1st], in the 1st terminal point cell, an inner direction is followed from an outermost periphery cell -- preferably the 10-40th, Use to one cell of the 10-30th within the limits, and, on the whole, a thick-ized portion is extended, each cell-partitions thickness (Tr_1-Tr_{10-40}) -- desirable (Tr_1-Tr_{10-30}). the ratio (Tr_1-Tr_{10-40}) to basic cell partition thickness (T_c) -- $/T_c$ -- preferably $(Tr_1-Tr_{10-30})/T_c$ usually, As for a 1.10-3.00, and practical use top, it is preferred 1.10-2.50, and to constitute further practically, so that it may be set to 1.20-1.60.

[0035]In this invention, in order to improve erosion-proof nature further, it is preferred to make smaller by five or more than the value of the porosity of the cell partitions of other portions the value of all or a part of porosity of the cell partitions 2 which is in the range B of less than 30 mm from the open end side 10 in shaft orientations. This means making the porosity of some or all of the cell partitions 2 in the range B into 23% or less, for example, when the porosity of the usual cell partitions 2 (cell partitions of portions other than the range B) is 28%. In this case, although the length from the open end side 10 which makes porosity small may be uniform, it is preferred to take arbitrary length among 0-30 mm every septum 2, i.e., this length is not uniform. By not making it uniform, the stress concentration of the boundary part from which porosity changes can be eased.

[0036]It is desirable in order that making all or a part of wall thickness of the cell partitions 2 in the mentioned range B thicker than the wall thickness of the cell partitions 2 of other portions may also raise erosion-proof further, Also in this case, it is preferred that the thick field of wall thickness takes length arbitrary among 0-30 mm every septum 2, i.e., this length is not uniform, at the point which eases stress concentration like the above.

[0037]As mentioned above, especially the thing for which thicken the cell partitions by the side of the peripheral part of the honeycomb structured body 1, the porosity of an about ten open end side septum is made small, or an outer wall is thickened is effective when the thickness of a septum is thin, and it is preferred that septum thickness T_c is $T_c \leq 0.056$ micrometer in this case.

[0038]By setting B shaft strength to 0.8 or more MPa, when the breakage at the time of the foreign matter in exhaust gas colliding with a septum can be reduced and erosion-proof nature is raised, it is desirable. B shaft strength is prescribed by JASO standard M505-87, and means here the intensity which started the sample and was measured in the direction which was vertical to shaft orientations and met cell partitions.

[0039]The thing which it comes to form from at least one sort of materials chosen from the group which consists of cordierite, alumina, mullite, silicon nitride, aluminum titanate, zirconia, and silicon carbide, for example as the cell partitions used for this invention and a honeycomb outer wall can be mentioned.

[0040]moreover — as the sectional shape of the honeycomb structured body of this invention — a circle, an ellipse, an ellipse, a trapezoid, a triangle, a quadrangle, a hexagon, or right and left — unsymmetrical odd shape can be mentioned. Especially, a circle, an ellipse, and an ellipse are preferred.

[0041]Although there is no restriction in particular as shape of the section of a cell where it is used for this invention, for example, it can mention considering it as the polygonal shape more than a triangle, for example, a square, a rectangle, and a hexagon, and it is preferred that they are a triangle, a quadrangle, or the hexagons especially.

[0042]Although there is no limitation in particular in the use of the honeycomb structured body of this invention and it can use for various applications, such as various filters and catalyst support, especially the thing used for the carrier for motor exhaust purification is preferred. As for the honeycomb structured body of this invention, it is preferred to be used including in a catalytic-converter container, as shown in drawing 4. Here, in the converter container 11, in the peripheral face, the honeycomb structured body 13 is grasped with the ring 12, and is incorporated. Although there is no restriction in particular as the ring 12, the thing made from a metallic mesh is usually used. It is preferred to make the grasping material 14, such as a mat and crossing, intervene between the converter container 11 and the peripheral face of the honeycomb structured body 13.

[0043]The septum which carries out padding (contact padding) or adjoins the part where the outermost periphery cell partitions and the outer wall of a honeycomb structured body touch in the part where between septa touches an outer wall with narrowing. Thickness of cell partitions may be relatively made thin, carrying out padding (V character connection padding) inside an outer wall among those septa at least, and maintaining the effect of Hitoshi Kougami of above-mentioned highly-precise-izing of septum (cell partitions) shape, and isostatic intensity. It is preferred to specifically form the corner part of a cell so that it may have a curvature radius of 1.2 mm or less, and it is preferred that the intersection where cell partitions and a honeycomb outer wall touch forms so that it may have a curvature radius of 1.2 mm or less.

[0044]Next, the manufacturing method of the honeycomb structured body of this invention is explained. For example, the honeycomb structured body which makes cordierite construction material, For example, talc, kaolin, temporary-quenching kaolin, alumina, aluminium hydroxide, Chemical composition out of silica 42 to 56 % of the weight of SiO_2 , 30 to 45 % of the weight of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$. In the cordierite-ized raw material prepared by the predetermined rate so that it might go into the range of 12 to 16 % of the weight of MgO(s) . Synthetic resins, such as 15 to 25 % of the weight and PET, PMMA, bridge construction polystyrene, and phenol resin, are added for graphite five to 15% of the weight as an ostomy agent, and after specified quantity addition, water is added suitably, is kneaded and let methyl cellulose and a surface-active agent be plastic matters. Subsequently, after carrying out extrusion molding of this plastic matter to honeycomb structure after a vacuum deairing and drying by dielectric drying or microwave drying, and a hot-air-drying method, it can manufacture by a series of processes of calcinating a maximum temperature among 1400-1435 **.

[0045]Generally, in order to make porosity into 30% or less, 1/3 or less kaolin of the mean particle diameter of talc with a mean particle diameter of 7 micrometers or less and talc is used for talc with small mean particle diameter, and a concrete target, but. The feature of this invention (2nd invention) is combining 2/3 or less particle talc of the mean particle diameter of coarse-grain talc with a mean particle diameter of not less than 7 micrometers and coarse-grain talc, and combining 2/3 or less particle kaolin of the mean particle diameter of coarse-grain kaolin with a mean particle diameter of not less than 7 micrometers and coarse-grain kaolin as a raw material. By using such a combination, porosity and the surface roughness (Ra_s , $RzDIN_s$) of an outer wall can manufacture the honeycomb structured body which is easily in the scope of the first invention. The rates of 10 / 90 - 60/40, coarse-grain kaolin, and particle kaolin that the desirable rate of coarse-grain talc and particle talc is preferred are 10 / 90 - 60/40. It is preferred to fabricate using the kneading apparatus that kneading of the Bambari kneader, a pressurized kneader, a continuous molding machine, etc. becomes strong, and the packing of a raw material becomes dense, when porosity manufactures the low coarse honeycomb structured body of surface roughness more. Mean particle diameter means the weight average particle size produced by

measuring particle size distribution by Horiba LA-910 (laser diffraction method).

[0046]

[Example]Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention does not receive restriction at all according to these examples. As long as there is no notice especially, % in a compounding ratio as used in the following examples means weight %.

[0047]As opposed to 100% of the raw material shown in the one to manufacture example 4 table 1 of a honeycomb structured body, Hydroxypropylmethylcellulose 8% and 0.5% of lauric acid potash soap, and polyether 2%, 28% of water was mixed by the mixer, it supplied to the continuous molding machine, and the honeycomb of cell density 900 cell / 0.055 mm of wall thickness and in² (140 cells / cm²) was fabricated. This was cut to the prescribed dimension, and with the maximum temperature of 1430 **, it held for 4 hours and calcinated. To 100% of the raw material shown in the comparative example 1 and the two tables 1, methyl cellulose 4%, 0.7% of sodium stearate, and 28% of water were kneaded by the open type sigma kneader, and it was considered as the plastic matter. This was made into the cylinder-like plastic matter with the ***** machine, this was supplied to extruder, and the honeycomb of cell density 900 cell / 55 micrometers of wall thickness and in² (140 cells / cm²) was fabricated. This was cut to the prescribed dimension, and with the maximum temperature of 1430 **, it held for 4 hours and calcinated.

[0048]The average surface roughness (Ra_s) and RzDIN_s of the porosity of the honeycomb structured body obtained by Examples 1-4 and the comparative examples 1 and 2, an average pore size, and an outer wall were measured by the following methods.

Measurement measuring device of porosity A sample of 0.1g or more was started from the porosimeter (Micromeritics make, auto pore 9220 molding equipment) measurement-procedure (1) honeycomb structured body.

(2) The sample was put into the container after 2-hour desiccation at 150 **, and it set in the device.

(3) The pressure which pours in mercury into a container and is equivalent to a regular pole diameter was applied, and it asked for the mercury capacity absorbed by the sample.

(4) Pore distribution was calculated and searched for from a pressure and the absorbed mercury capacity.

(5) Pore volume calculated and asked for the pressure of 68.6MPa (700 kgf/cm²) from the mercury capacity applied and absorbed.

(6) It asked for porosity by the following formulas from the total pore volume.

Porosity %= total pore volume (perg) x100/(total pore volume (perg)+1/2.52)

measurement standard [of surface roughness]: -- ISO 42871/1 measuring device: -- made in Taylor Hobson.

Surface roughness shape measuring apparatus, the sec Form Talysurf S4C palpation tip-radius:2 micrometer reading-per-second:1 mm [/] measurement directions: It is 90 degrees (direction shown by D in drawing 1 (b)) to the longitudinal direction on the surface of cell partitions.

measurement length: -- about 25-mm measurement point: --- five arbitrary places were measured twice each and the average value was made into measured value.

[0049]The result was shown in Table 1. Although the value of surface roughness Ra_s and RzDIN_s became large, as for the honeycomb structured body obtained by the comparative example 1, porosity has exceeded 30%.

Although the honeycomb structured body obtained by the comparative example 2 became smaller [porosity] than 30%, the value of Ra_s and RzDIN_s has become small. As for the honeycomb structured body obtained in

Examples 1-4, porosity, Ra_s, and RzDIN_s go into the range of the honeycomb structured body of this invention.

From the above result, by using the manufacturing method of this invention showed that porosity was less than 30%, and could manufacture easily a honeycomb structured body (0.5 micrometer<=Ra_s<=5micrometer and/or 5 micrometer<=RzDIN_s<=50micrometer) not less than 5%.

[0050]

[Table 1]

試験No.	調合割合(wt%)						平均粒子径比		焼成体の特性				外壁表面粗さ (μm) Ra/Rz/DIN	
	タルクA (平均粒 子径 μm)	タルクB (平均粒 子径 μm)	カオリンA (平均粒 子径 μm)	カオリンB (平均粒 子径 μm)	アルミナ (平均粒 子径 μm)	水酸化7 酸化ニウム (平均粒 子径 μm)	シリカ (平均粒 子径 μm)	タルクA/タ ルクB	カオリンA/ カオリンB	A軸の熱 膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	日軸の熱 膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	気孔率 (%)	平均径 (μm)	外壁表面粗さ (μm) Ra/Rz/DIN
実施例1	20 (12)	21 (8)	10 (10)	32* (3)	10 (5)	7 (2)	—	1/0.67	1/0.3	0.51	0.82	30	4.1	13.6
	5 (11)	35 (7)	5 (15)	32* (10)	8 (5)	13 (2)	2 (4)	1/0.64	1/0.87	0.54	0.85	28	3.6	12.1
実施例3	20 (7)	20 (4)	20 (7)	17 (2.5)	8 (3)	13 (1.5)	2 (2)	1/0.57	1/0.43	0.36	0.67	22	2.7	9.3
	10 (20)	30 (4)	12 (7)	10 (2.5)	16 (3)	12 (1.5)	10 (2)	1/0.2	1/0.43	0.81	1.12	26	8.6	10.5
比較例1	40 (8)	—	20 (6)	17* (6)	8 (5)	13 (2)	2 (4)	—	1/1	0.68	1.01	31	4.3	13.2
	41 (4.5)	—	20.5* (1)	25 (0.4)	13.5 (4)	—	—	—	1/0.4	0.63	0.82	27	1.8	4.0

*硬質カオリン

*仮称カオリン

[0051]With the same manufacturing method as Examples 5 and 6 and the comparative example 3, and four Examples 1-4. It was cell density 900 cell / in^2 (140 cells / cm^2), and the honeycomb structured body (Examples 5 and 6 and comparative examples 3 and 4) of the cell-partitions thickness and the porosity which are shown in Table 2 was created, and the following methods estimated erosion-proof nature.

[0052]The metal can which the honeycomb structured body was grasped by the exhaust port of the with an in-series 4-cylinder and a displacement of 1.8 l. gasoline engine, and was accommodated in it in the evaluation honeycomb structured body of erosion-proof nature was connected. That is, the sample has been arranged to the engine latest. Next, the engine was operated on the conditions shown in drawing 5, and 0.1 g of abrasive grains (silicon carbide, GC320, mean particle diameter of 50 micrometers) were thrown in in the place where number of rotations became 6000 rpm. Operation of an engine was continued on the conditions furthermore shown in drawing 5, the abrasive grain was thrown once into the two cycle by having made 130 seconds into one

cycle, and this was repeated continuously. a total abrasive grain input -- about 2 -- it changed to about g-16g, several examinations were done, and the amount of erosion of the honeycomb structured body in case an abrasive grain input is 10g (wind erosion volume) was computed from the result. The amount of erosion twists a rubber sheet around the processing end face of the side which measures the amount of erosion of the honeycomb structured body 1, as shown in drawing 6. It collected, after covering with the bead 20 made from ceramics 1.5 mm in diameter in a height of about 3 mm into it, and bead volume was measured, it measured by taking the difference of the bead volume after an erosion examination, and the bead volume before an examination, and the average which performed this 3 times was made into the amount of erosion.

[0053]A result is shown in Table 2. Here, the bulk density of each honeycomb structured body was computed as an index of calorific capacity. The sample of the comparative example 3 shows that bulk density is large and calorific capacity is large, although erosion-proof nature was good. Although the sample of bulk density of the comparative example 4 is small and calorific capacity was low, the amount of erosion is large and erosion-proof nature was bad. On the other hand, it turns out that the sample of Examples 5 and 6 was improved with balance of erosion-proof nature and the formation of low-fever capacity low erosion-proof nature and bulk density and sufficient [bulk density]. Although the bulk density of especially the sample of Examples 5 and 6 and the sample of the comparative example 4, i.e., calorific capacity, is near, the amount of erosion with few samples of Examples 5 and 6 is shown, and it turns out that the honeycomb structured body of the invention in this application was attained with sufficient balance of improvement in the formation of low-fever capacity and erosion-proof nature.

[0054]

[Table 2]

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	嵩密度 (g/cm ³)
実施例5	140	0.066	0.066	85.1	28	2.0	0.291
実施例6	140	0.062	0.062	85.9	26	3.8	0.283
比較例3	140	0.086	0.086	80.7	35	1.8	0.336
比較例4	140	0.071	0.071	83.9	35	5.0	0.284

[0055] The honeycomb structured body respectively obtained by Example 6 and the comparative example 4 as Example 7, comparative example 5 Example 7, and the comparative example 5 was made to support a catalyst, and the same erosion-proof examination as the above was done. The honeycomb structured body was immersed into the solution containing activated alumina and catalyst precious metals, and support of the catalyst was performed by printing, after removing an excessive solution. A result is shown in Table 3. Although erosion-proof nature improved by making a catalyst support from Example 7 and the comparative example 5, the honeycomb structured body (example 7) of this invention showed erosion-proof nature better than the honeycomb structured body of the comparative example 5 also in this case.

[0056]

[Table 3]

触媒担持品

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	嵩密度 (g/cm ³)
実施例7	140	0.062	0.062	85.9	26	0.4	0.283
比較例5	140	0.071	0.071	83.9	35	1.2	0.284

[0057]The surface roughness of the sample obtained by Example 5 and the comparative example 4 was measured with the described method, and it was shown in Table 4 with the result of the comparative example 2. The pore distribution of these samples was measured by the same method as the above. The canning nature of these samples was measured by the following methods. After winding grasping material (0.2 g/cm³) around the surroundings of the honeycomb structured body which is a sample and making the can made from SUS grasp, maximum load (N) when keeping pushing at the temperature of 600 ** and having kept pushing a honeycomb structured body by speed 1 mm/min. was measured, and it was considered as the index made from canning. [0058]These results are shown in Table 4. Although the fine pores in which Ra_s and RzDIN_s of a sample of Example 5 and the comparative example 4 are 0.5 micrometers or more and not less than 5 micrometers respectively, and pore distribution has a pole diameter of 1 micrometers or more from Table 4 were more than 90 capacity %, The samples of the comparative example 2 were Ra_s=0.4 and RzDIN_s=4, and the fine pores in which pore distribution has a pole diameter of 1 micrometers or more were 55 capacity %. The sample of Example 5 and the comparative example 4 kept pushing, although intensity showed canning nature with a good example of 480N and 510N, and high intensity, the sample of the comparative example 2 kept pushing it, and intensity showed are [205]N and that canning nature was not low enough. [0059]

[Table 4]

	Ra _s (μm)	RzDIN _s (μm)	押しぬき荷重 (N)
実施例5	1.7	11.9	480
比較例4	1.8	12.8	510
比較例2	0.4	4	205

[0060]Example 8 and the comparative example 6, next the sample (honeycomb structured body as shown in drawing 2) that thickened cell-partitions thickness to ten cells from the cell of the outermost periphery as [show / in Table 5] to the inner direction to basic cell partition thickness are created by the same method as Examples 1-4, After making a catalyst support by the same method as the above, the same method as the above estimated erosion-proof nature. A result is shown in Table 5. Although the sample (example 8) of this invention had basic wall thickness dramatically as thin as 0.056 mm, comparatively good erosion-proof nature was shown. The sample obtained by the comparative example 6 also showed more amounts of erosion than the sample of Example 8, although basic wall thickness showed comparatively good erosion-proof nature 0.055 mm and comparatively [thin], and periphery side-attachment-wall thickness was thicker than the sample of Example 8.

[0061]

[Table 5]

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)
実施例8	140	0.056	0.072	86.3	27	1.0
比較例6	140	0.055	0.081	85.9	35	1.8

[0062]By the same method as Example 9 and ten Examples 1-4, basic cell partition 0.047 mm in thickness. From an outermost periphery cell, to an inner direction Cell-partitions 0.067 mm in thickness to ten cells. Create the sample of 27% of porosity and the catalyst was made to support with the same method as the above, and after reducing the porosity of a 5-mm portion with 18% by the following methods from the end face where exhaust gas hits further, the same method as the above estimated erosion-proof nature.

[0063]the silica after adding and mixing water with end face porosity lowering method SERUBEN — by adding and mixing sol, and adding and mixing a surface-active agent further, The ingredient of which the surface-active agent had particle SERUBEN (1-2 micrometers) solid content added 90% of the weight of the whole, and were added by 10% of the weight of the whole in colloidal silica (silica 30 % of the weight of sol) solid content created 40% of the weight of the whole, and water created the slurry of 60% of the weight of the whole ratio. [a little] Next, with the dryer, 150 **, after carrying out stoving of the honeycomb structured body for 1 hour or more, it was taken out, and weight was measured. After neglecting this honeycomb structured body until it becomes ordinary temperature, the slurry was put into the container to the end face strengthening depth, and it impregnated with the honeycomb structured body for 1 to 2 seconds so that it might be attached to a container bottom. After raising and shaking the honeycomb structured body and dropping liquid to some extent, internal liquid was removed in the air blow. After checking that there is no blinding, it dried with the dryer further in hot Blaster after desiccation (about 130 **, a 2 m/second wind speed, 3 minutes or more) (150 **, 1 hours or more). This was calcinated in the firing condition of the above-mentioned honeycomb structured body, and the porosity of the end face was reduced.

[0064]The result of the erosion-proof sex test of the sample (example 10) which reduced the porosity of the sample (example 9) and the end face to which the porosity of the end face was not reduced to Table 6 is shown. When basic cell partition thickness was 0.047 mm, even if it thickened the cell partitions by the side of a peripheral part, the most amount of erosion (3.3-cm³) was shown, but the amount of erosion was improved by 1.8-cm³ by reducing the porosity of the end face further.

[0065]

[Table 6]

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	端面の気孔率 (%)
実施例9	140	0.047	0.067	88.6	27	3.3	27
実施例10	140	0.047	0.067	88.6	27	1.8	18

[0066]

[Effect of the Invention]As mentioned above, erosion-proof nature, the formation of low-ferver capacity, and canning nature are improved with sufficient balance, and the honeycomb structured body of this invention has them as various filters, catalyst support, especially catalyst support for motor exhaust purification. [useful] The manufacturing method of the honeycomb structured body of this invention, It is a method useful to manufacture of the honeycomb structured body which can manufacture easily and economically the coarse honeycomb structured body of the surface roughness of an outer wall and/or cell partitions while being low porosity, and has the above-mentioned special feature (good erosion-proof nature, low-ferver capacity, and good canning nature).

[Translation done.]

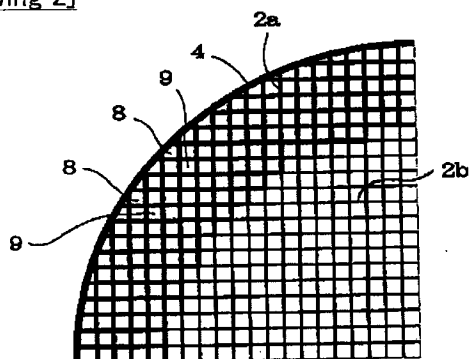
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

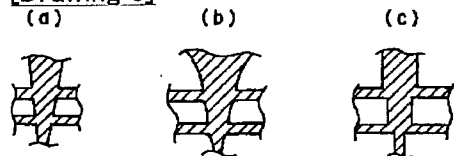
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

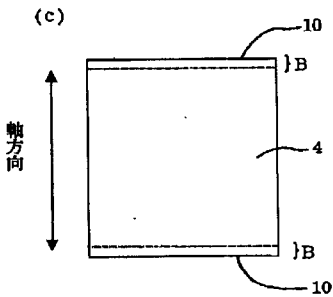
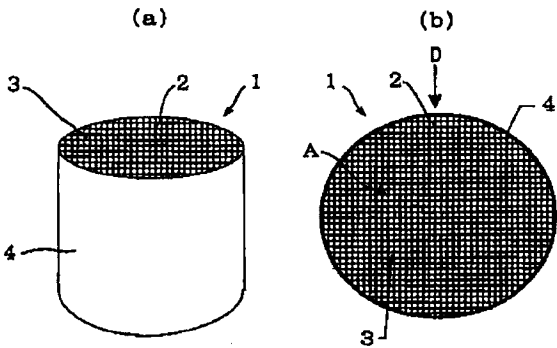
[Drawing 2]



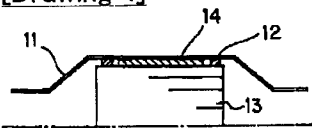
[Drawing 3]



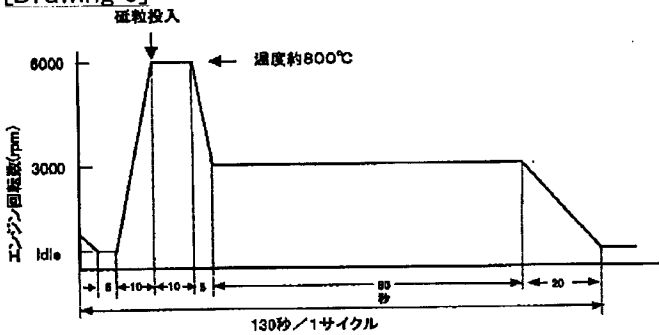
[Drawing 1]



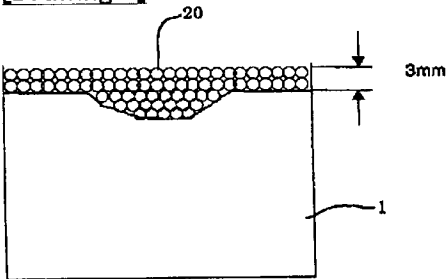
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326034

(P2002-326034A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 B	3 G 0 9 0
			3 0 1 P	3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D	4 D 0 1 9
53/86		B 2 8 B 3/26	A	4 D 0 4 8
B 2 8 B 3/26		F 0 1 N 3/02	3 0 1 B	4 G 0 5 4

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-134732(P2001-134732)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 靖

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 野口 康

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

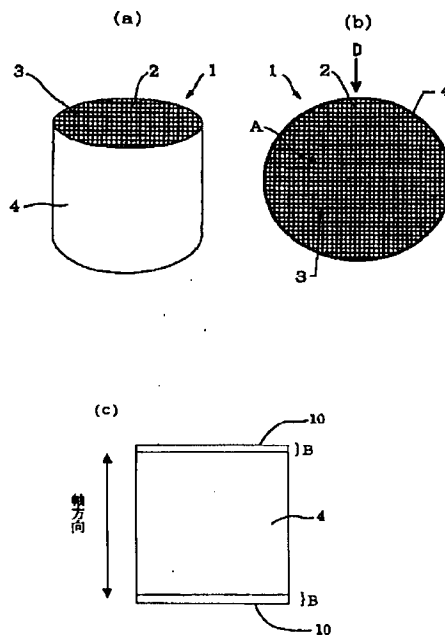
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質ハニカム構造体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ハニカム構造体の浄化性能の向上と耐エロージョン性、キャニング性向上の要求をバランスよく満たし、自動車排気ガス浄化触媒用担体等として特に好適なハニカム構造体の提供。

【解決手段】 複数のそれぞれ隣接したセル3の複合体を形成する多孔質のセル隔壁2と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを圍繞して保持する多孔質のハニカム外壁4とから構成されたハニカム構造体。気孔率が30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚(Tc)が $Tc < 0.076 \text{ mm}$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ(Ra_s)が $0.5 \mu\text{m}$ 以上及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ(Rz DIN_s)が $5 \mu\text{m}$ 以上のハニカム構造体。構造体はタルク成分とカオリン成分を含み、タルク成分は $7 \mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒とそれ以下の微粒を含み、カオリン成分は、 $7 \mu\text{m}$ 以上の粗粒とそれ以下の微粒を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚(T_c)が $0.030\text{mm} \leq T_c < 0.076\text{mm}$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ(R_{a_s})が $0.5\mu\text{m} \leq R_{a_s} \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ(R_{zDIN_s})が $5\mu\text{m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\mu\text{m}$ であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 前記平均表面粗さ(R_{a_s})が $0.5\mu\text{m} \leq R_{a_s} \leq 10\mu\text{m}$ であり、且つ前記極大点から次の極小点までの平均高さ(R_{zDIN_s})が $5\mu\text{m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】 前記平均表面粗さ(R_{a_s})が $1.0\mu\text{m} \leq R_{a_s} \leq 10\mu\text{m}$ であり、且つ前記極大点から次の極小点までの平均高さ(R_{zDIN_s})が $10\mu\text{m} \leq R_{zDIN_s} \leq 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項4】 ハニカム構造体の開口率(P)が83%以上であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】 ハニカム構造体の外壁厚さ(T_s)が 0.076mm 以上であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項6】 前記外壁の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項7】 前記セル隔壁の平均表面粗さ(R_{a_c})が $0.5\mu\text{m} \leq R_{a_c} \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又は前記セル隔壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ(R_{zDIN_c})が $5\mu\text{m} \leq R_{zDIN_c} \leq 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項8】 ハニカム構造体において、 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90容量%以上であることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項9】 前記最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5~20番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}$)が、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項10】 前記最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5~15番目の範

囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{s \sim 15}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{s \sim 15}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項9に記載のハニカム構造体。

【請求項11】 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3~5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを実質的に一様厚さとなるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

【請求項12】 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3~5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状になるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

【請求項13】 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3~5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が糸巻き状に、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させたことを特徴とする請求項9又は10に記載のハニカム構造体。

【請求項14】 最外周セルのセル隔壁厚さ(Tr_1)が、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq Tr_1 / T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5~20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状、又は糸巻き状、或いは一様厚さになるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させることを特徴とする請求項9に記載のハニカム構造体。

【請求項15】 前記セル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}$)のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}) / T_c \leq 2.50$ の関係を有することを特徴とする請求項9乃至14の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項16】 前記セル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}$)のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.20 \leq (Tr_1 \sim Tr_{s \sim 20}) / T_c$

≤1.60の関係を有することを特徴とする請求項9乃至14の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項17】 ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面積が160cm²以上であり、かつ最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する10～40番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{10 \sim 40}$)が、基本セル隔壁厚さ(Tc)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{10 \sim 40}) / Tc \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とする請求項9乃至16の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項18】 ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面から30mm以内の隔壁部分の一部又は全部における気孔率(%)の値が他の隔壁部分における気孔率(%)の値より5以上小さいことを特徴とする請求項1乃至17の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項19】 前記気孔率の値が5以上小さい隔壁部分の開口端面からの長さが一様でないことを特徴とする請求項18に記載のハニカム構造体。

【請求項20】 ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面におけるセル隔壁の壁厚が、その他の部分におけるセル隔壁の壁厚よりも厚いことを特徴とする請求項1乃至19の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項21】 前記 Tc が $Tc \leq 0.056$ mmであることを特徴とする請求項9乃至20の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項22】 B軸曲げ強度が0.8MPa以上であることを特徴とする請求項1乃至21の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項23】 ハニカム構造体が、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の材料から形成されてなることを特徴とする請求項1乃至22の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項24】 ハニカム構造体の断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形形状であることを特徴とする請求項1乃至23の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項25】 セルの断面形状が三角形又は六角形であることを特徴とする請求項1乃至24の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項26】 ハニカム構造体が自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられることを特徴とする請求項1乃至25の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項27】 ハニカム構造体のセル隔壁に触媒成分が担持され、外壁の外周面で把持されて、触媒コンバーターに組み込まれていることを特徴とする請求項1乃至26の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項28】 ハニカム構造体のセル隔壁の交点が、

1.2mm以下の曲率半径を有するように形成されていることを特徴とする請求項1乃至27の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項29】 前記セル隔壁と前記ハニカム外壁とが接する交点が、1.2mm以下の曲率半径を有するように形成されていることを特徴とする請求項1乃至28の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項30】 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成された請求項1乃至29の何れか1項に記載されたハニカム構造体の製造方法であって、少なくともタルク成分とカオリン成分を含み、前記タルク成分が7 μ m以上の平均粒径を有する粗粒タルクと前記粗粒タルクの2/3以下の平均粒径を有する微粒タルクを含み、且つ前記カオリン成分が7 μ m以上の平均粒径を有する粗粒カオリンと前記粗粒カオリンの2/3以下の平均粒径を有する微粒カオリンを含む原料を用いて製造することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に浄化性能と端部の耐久性及びキャニング性のバランスの取れた、特に自動車排ガス浄化用担体等に好適なハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多孔質ハニカム構造体は、自動車排ガス浄化用触媒担体などの触媒担体、ディーゼルエンジン排ガス用フィルターなどのフィルター等に広く用いられている。この様な自動車エンジン等の排ガス浄化用等に用いられる場合、環境問題への配慮から、排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく、排ガス浄化触媒には圧力損失の低減も求められている。そこで、そうした問題を解決するために、ハニカム構造体は、その隔壁の厚さをいっそう薄くすることで、通気性を高めて圧力損失を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。

【0003】 一方、エンジンから排出される排ガス中には種々の異物が入る場合があり、これらによってハニカム構造体が削り取られる(エロージョン)という問題があり耐エロージョン性の改良も求められている。

【0004】 この様な低熱容量化、圧力損失等の浄化性能の向上と耐エロージョン性の向上は一般に相反するものであり、例えば低熱容量化を実現するために、ハニカム構造体の気孔率を向上させたり壁厚を薄くするとハ

ニカム構造体としての強度が低下し耐エロージョン性が低下する。

【0005】 また、この様な用途においては、ハニカム構造体を金属製のキャンなどに把持材を介して把持して使用されるが、使用の際にキャンとハニカム構造体のずれが起こらないよう一定の強度で把持する必要があるが、これに耐える強度又は低い把持力でもずれが起こらないような、キャンニング性の向上が求められている。

【0006】 耐エロージョン性を解決する手段としては、例えば特開2000-51710号公報に、開口端面近傍の隔壁のみを肉厚にしたハニカム構造体、ハニカム構造の基材の開口端面に釉薬、水ガラス等のガラス成分を塗布・焼成することにより開口端面が緻密化されたハニカム構造体が記載されている。しかしながら、同号公報には開口端面の気孔率が5~35%と記載されているものの、その他の部分の気孔率が36%のハニカム構造体しか開示されておらずこれでは低熱容量化と耐エロージョン性、キャンニング性の両立が図れない。また、気孔率と隔壁厚さと表面粗さの関係については何ら述べられていない。

【0007】 キャンニング性を改良するために、特開平2-207846号公報には、ハニカム構造体を押し出す際に振動を与える方法により外壁表面に凹凸を設けたハニカム構造体が開示されている。しかしこの方法は、隔壁厚さが薄くなると押出の際に隔壁が切れてしまう問題があるため隔壁の薄いハニカム構造体に適用することは困難である。また、特開平2-86847号公報にはサンドブラストやセラミック原料を表面に吹き付けることにより外壁表面に凹凸を設けるとともに凹凸面の粗さが他の面よりも粗いハニカム構造体及びその製造方法が提案されている。しかし、この方法では、追加の工程が必要となり経済的に好ましくない。また、これらの公報でも、気孔率と隔壁厚さと表面粗さの関係については何ら述べられてなく、耐エロージョン性や低熱容量化について検討されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、ハニカム構造体の浄化性能の向上と耐エロージョン性、キャンニング性向上の要求をバランスよく満たし、自動車排気ガス浄化触媒用担体等として特に好適なハニカム構造体を提供することを目的とする。本発明は、さらに上記ハニカム構造体、特に気孔率が小さく、且つキャンニング性の良好なハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の目的を達成するため各種試験を含む研究を行った結果、一般に、低熱容量化を達成するためには気孔率を大きくし、セル隔壁を薄くする必要があり、耐エロージョン性を向上させるにはその逆にする必要があるが、隔壁厚さ

が薄くなると、気孔率の耐エロージョン性に与える影響がより大きくなることを見出し、同じ熱容量を達成する場合に隔壁を薄くし、気孔率を小さくすることにより、良好な耐エロージョン性が得られることを見出した。また、気孔率を30%未満に抑えたとキャンニング性が低下するが、この原因は外壁表面が平滑になったためであることを見出し、平均表面粗さ(Ra_s)を $0.5\mu m \leq Ra_s \leq 10\mu m$ 及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ($RzDIN_s$)を $5\mu m \leq RzDIN_s \leq 50\mu m$ とすることによりキャンニング性を改良できることを見出すとともに細孔径が $1\mu m$ 以上の細孔が全細孔容積の90%以上とすることにより上記 Ra_s 及び $RzDIN_s$ を達成できることを見出した。第1の発明は上記知見に基づくものである。

【0010】 即ち、第一の発明は、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、気孔率が5%以上30%未満であり、且つ前記隔壁の基本壁厚(Tc)が $0.030mm \leq Tc < 0.076mm$ であるとともに、外壁の平均表面粗さ(Ra_s)が $0.5\mu m \leq Ra_s \leq 10\mu m$ 及び/又は外壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ($RzDIN_s$)が $5\mu m \leq RzDIN_s \leq 50\mu m$ であることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

【0011】 本発明において、 Ra_s が $0.5\mu m \leq Ra_s \leq 10\mu m$ であり、且つ $RzDIN_s$ が $5\mu m \leq RzDIN_s \leq 50\mu m$ 、好ましくは Ra_s が $1.0\mu m \leq Ra_s \leq 10\mu m$ であり、且つ $RzDIN_s$ が $10\mu m \leq RzDIN_s \leq 50\mu m$ であることがキャンニング性をさらに向上させる点で好ましく、ハニカム構造体の開口率(P)が83%以上であることが熱容量及び圧力損失を低下させ浄化性能を向上させる点で好ましい。また、外壁の厚さは $0.076mm$ 以上であることがキャンニング性向上の観点から好ましい。また、外壁の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことが Ra_s 及び $RzDIN_s$ を大きくする点で好ましい。また、セル隔壁の平均表面粗さ(Ra_c)が $0.5\mu m$ 以上及び/又はセル隔壁表面の極大点から次の極小点までの平均高さ($RzDIN_c$)が $5\mu m$ 以上であることが触媒の担持力を向上させる点で好ましい。さらに、ハニカム構造体において、 $1\mu m$ 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90%以上であることが、 Ra 及び $RzDIN$ を大きくする点で好ましい。

【0012】 また、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する5~20番目、好ましくは5~15番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($Tr_1 \sim Tr_{10}$)が、前記基本セル隔壁厚さ(Tc)との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{10}) / Tc \leq 3.00$ 、好

ましくは $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}) / Tc \leq 2.50$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}) / Tc \leq 1.60$ の関係を有することが、耐エロージョン性をさらに改良するとともに、アイソスタティック強度を向上させることによりキャニング性を向上させる点で好ましい。この場合において、第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを実質的に一様厚さ、逆台形状又は糸巻き状となるように内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ (Tc) と一致させることが好ましい。

【0013】 また、最外周セルのセル隔壁厚さ (Tr_1) が、前記基本セル隔壁厚さ (Tc) との間に、 $1.10 \leq Tr_1 / Tc \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5～20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}$) が、基本セル隔壁厚さ (Tc) との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}) / Tc \leq 3.00$ 、好ましくは $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}) / Tc \leq 2.50$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i \sim i_0}) / Tc \leq 1.60$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状、又は糸巻き状、或いは一様厚さになるように、内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ (Tc) と一致させることも好ましい。

【0014】 ハニカム構造体の断面積が 160 cm^2 以上の場合、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、そこから内方に連続する10～40番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($Tr_1 \sim Tr_{i_0 \sim i_0}$) が、基本セル隔壁厚さ (Tc) との間に、 $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i_0 \sim i_0}) / Tc \leq 3.00$ 、好ましくは $1.10 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i_0 \sim i_0}) / Tc \leq 2.50$ 、さらに好ましくは $1.20 \leq (Tr_1 \sim Tr_{i_0 \sim i_0}) / Tc \leq 1.60$ の関係を有することが好ましい。

【0015】 さらに、ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面から30mm以内の隔壁部分の一部又は全部における気孔率 (%) の値が他の隔壁部分における気孔率 (%) の値より5以上小さいことが端部の耐エロージョン性を向上させる点で好ましく、気孔率の値が小さい部分の開口端面からの長さが一様でないことも耐エロージョン性と低熱容量の両立をはかる点で好ましい。さらに、ハニカム構造体の一方又は両方の開口端面におけるセル隔壁の壁厚が、その他の部分におけるセル隔壁の壁厚よりも厚いことも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。

【0016】 この様に、ハニカム構造体の外周付近の

セル隔壁を厚くすること、及び／又は開口端面を強化することにより基本壁厚 (Tc) をさらに薄くすることが出来、 $Tc \leq 0.056 \text{ mm}$ とすることが低熱容量化をはかる上で好ましい。

【0017】 さらに、本発明のハニカム構造体は、B軸の曲げ強度が 0.8 MPa 以上であることが好ましく、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の材料から形成されてなることが好ましい。また、ハニカム構造体の断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形状であることが好ましく、セルの断面形状が三角形又は六角形であることも好ましい。さらに、ハニカム構造体のセル隔壁の交点が、 1.2 mm 以下の曲率半径を有するように形成されていることが好ましく、セル隔壁と外壁とが接する交点が 1.2 mm 以下の曲率半径を有するように形成されていることも好ましい。

【0018】 本発明のハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられることが好ましく、セル隔壁に触媒成分が担持され外壁の外周面で把持されて触媒コンバーターに組み込まれていることも好ましい。

【0019】 本発明者等は、上記の特性を有するハニカム構造体の製造方法について検討を行った結果、原料として特定の粒径のタルク及びカオリンを組み合わせる用いることにより、表面粗さを粗くしつつ気孔率を小さくしたハニカム構造体を経済的に製造できることを見出した。

【0020】 即ち、第2の発明は、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成する多孔質のセル隔壁と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを圍繞して保持する多孔質のハニカム外壁とから構成された請求項1乃至29の何れか1項に記載されたハニカム構造体の製造方法であって、少なくともタルク成分とカオリン成分を含み、前記タルク成分が $7 \mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒タルクと前記粗粒タルクの $2/3$ 以下の平均粒径を有する微粒タルクを含み、且つ前記カオリン成分が $7 \mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する粗粒カオリンと前記粗粒カオリンの $2/3$ 以下の平均粒径を有する微粒カオリンを含む原料を用いて製造することを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を好適な実施の形態に基づいて説明するが本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0022】 本発明のハニカム構造体1は、図1(a)、(b)及び(c)に示すように軸方向に貫通する複数のそれぞれ隣接したセル3を形成する多孔質のセル隔壁2と、多孔質のハニカム外壁4とから構成される。なお、本発明において、断面とは特に断りのない限

り、軸方向に対する垂直断面を意味する。

【0023】 本発明の特徴は、ハニカム構造体1を構成するセル隔壁2と外壁4の全体の気孔率が5%以上30%未満であること、隔壁2の厚さ(Ts)が $0.030\text{mm} \leq Tc < 0.076\text{mm}$ であること、外壁4の平均表面粗さ(Ra_s)が $0.5\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又は外壁4表面の極大高さから次の極小高さまでの平均高さ(RzDIN_s)が $5\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ であることの3つの要件を同時に満たすことである。気孔率を5%以上30%未満とし、かつTsを $0.030\text{mm} \leq Tc < 0.076\text{mm}$ とすることにより、低熱容量化を達成しつつ耐エロージョン性を改良することが出来る。この場合において、気孔率を30%未満とすると、壁面が平滑になりすぎ、キャニング性が低下するがRa_sを $0.5\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又はRzDIN_sが $5\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ とすることにより、良好なキャニング性が得られる。気孔率が5%未満では、熱容量が大きくなりすぎ、気孔率が30%以上では、エロージョン量が大きくなりすぎる。Tcが 0.076mm 以上では、熱容量が大きくなりすぎ、 0.030mm 未満では隔壁の強度が不足し、エロージョン量が大きくなりすぎる。ここで、気孔率を30%以上とし、Tcを 0.076mm 未満としても本発明のものと同様の熱容量を得ることは可能であるが、この場合にはエロージョン量が大きくなりすぎる。また、Ra_sが $0.5\mu\text{m}$ 未満且つ、RzDIN_sが $5\mu\text{m}$ 未満ではキャニング性が低下しすぎ、Ra_sが $10\mu\text{m}$ より大きく、且つRzDIN_sが $50\mu\text{m}$ より大きいと、凹凸が大きすぎ、径のバラツキが大きくなりすぎるとともに、ハニカム構造対中の気孔が多くなりすぎ強度が低下し破損しやすくなる。本発明において、 $0.5\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ であること及び $5\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ であることを同時に満たすことが好ましく、さらに $1.0\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ であること及び $10\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ であることを同時に満たすことが好ましい。

【0024】 本発明において、気孔率とは、セル隔壁2及び外壁4を形成する多孔質体全体の体積に対する多孔質体中の細孔(空孔)の体積を100分率で示したものである。また、基本壁厚(Tc)とは、ハニカム構造体1のセル隔壁の最も薄い壁厚をいう。本発明において、壁厚は全体に一樣であることが好ましいが、外周部側のセル隔壁の壁厚を厚くする場合は、それ以外の内側部分のセル隔壁の壁厚を一樣とすることが好ましく、この場合において該内側部分の壁厚が基本壁厚(Tc)となる。また、ハニカム構造体の開口端面10近傍の壁厚を厚くする場合にはその部分を除いて一樣の壁厚とすることが好ましく、この場合において、開口端面10近傍の隔壁を除いた隔壁の壁厚が基本壁厚(Tc)となる。また、平均表面粗さ(Ra)とは、後述の実施例におい

て説明される条件で測定して得られた結果を基に平均線からの変位量の平均として算出されたものであり、RzDINとは、上記と同じ条件で測定した範囲内において極大を示す任意の山状部分の頂点の高さから次の極小を示す谷状部分の最下点の高さの差の平均として算出されたものである。ここで、Ra_s及びRzDIN_sは各々外壁4のRa及びRzDINを示し、Ra_c及びRzDIN_cは各々セル隔壁2のRa及びRzDINを示す。

【0025】 本発明において、外壁4の平均表面細孔径が平均内部細孔径よりも大きいことがRa_s及びRzDIN_sを大きくする点で好ましい。ここで、平均表面細孔径とは、開口細孔として外壁4の表面に表れている細孔の平均径を意味し、平均内部細孔径とは閉口細孔として外壁4の内部に存在する細孔の平均径を意味する。外壁4において細孔径の大きな細孔の比率を大きくすること、好ましくは細孔径が $1\mu\text{m}$ 以上の細孔が外壁4における全細孔の90%以上とすることにより平均表面細孔径を平均内部細孔径よりも大きくすることが出来る。

【0026】 本発明において、気孔率を30%未満とするとセル隔壁2の表面も平滑になりやすいが、セル隔壁の平均表面粗さ(Ra_c)を $0.5\mu\text{m} \leq Ra_c \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又は(RzDIN_c)を $5\mu\text{m} \leq RzDIN_c \leq 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m} \leq Ra_c \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又は $10\mu\text{m} \leq RzDIN_c \leq 50\mu\text{m}$ とすることも好ましい。これにより、触媒を担持させる際の触媒の担持力が増加し、触媒の脱落が防止される。

【0027】 上記のように気孔率が5%以上30%未満とし、且つRa_sを $0.5\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\mu\text{m} \leq Ra_s \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又はRzDIN_sを $5\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \leq RzDIN_s \leq 50\mu\text{m}$ 、及び/又はセル隔壁2の平均表面粗さ(Ra_c)が $0.5\mu\text{m} \leq Ra_c \leq 10\mu\text{m}$ 及び/又はRzDIN_cが $5\mu\text{m} \leq RzDIN_c \leq 50\mu\text{m}$ とするために、本発明のハニカム構造体を構成するセル隔壁2及び外壁4において、 $1\mu\text{m}$ 以上の細孔径を有する細孔が全細孔容積の90容量%以上とすることが好ましい。細孔をこの様な構成とすることにより表面の微細な凹凸を作り出すことが出来、上記Ra及びRzDINを容易に達成することが出来る。

【0028】 また、本発明において、開口率が83%以上であると、圧力損失の低下を少なくし、熱容量も小さくすることが出来るため、本発明のハニカム構造体の浄化性能を向上させることが出来る。ここで開口率とはハニカム構造体開口端面10の面積に対してセル、即ち隔壁で仕切られた孔部が占める面積の比率を100分率で表したものを言う。開口率は、セル密度を減少させること及び/又はセル隔壁を薄くすることにより向上させることが出来る。また、外壁4の厚さを 0.076mm 以上とすることは、担体のキャニング時の強度を向上させることが出来るため好ましい。

【0029】 本発明において、図2に示すように外周部側のセル隔壁2aを厚くすることも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。また、外周部側のセル隔壁2を厚くすることによりアイソスタティック強度の向上が図られ、キャニング時の把持力を強くすることも出来るため、キャニング性も向上する。ここでアイソスタティック強度とは自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験により破壊時の加圧圧力値で示される強度である。図2において、外壁4に最も近接して最外周セル8があり、最外周セル8から内方に2番目のセル9が連続している。最外周セルの隔壁厚さを T_{r1} で、また、この2番目のセル9の隔壁厚さを T_{r2} で示す。図示はしないが、同様に5〜15番目の範囲内のいずれかのセルの隔壁の厚さを $T_{r3} \sim T_{r15}$ で表す。なお、セル隔壁2は、外周セル隔壁2aと、基本セル隔壁2bとに大別される。

【0030】 本発明のハニカム構造体は、最外周セルを起点として、そこから内方に連続する5〜15番目の範囲内のいずれかの終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r15}$)と、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間の関係を、 $1.10 \leq (T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r15}) / T_c \leq 3.00$ のようすることが好ましい。この値 $[(T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r15}) / T_c]$ が、 1.10 未満であると、耐エロージョン性の向上に寄与せず、アイソスタティック強度の改善にも寄与しないためキャニング性の向上に寄与しない。また、 3.00 を超えると、熱容量及び圧力損失が増大する。また、1〜4番目のセルの隔壁厚さ($T_{r1} \sim T_{r4}$)を特定の割合で厚くしても、耐エロージョン性やアイソスタティック強度の向上に寄与せず、15番目以降特に20番目以降のセルの隔壁厚さまでを特定の割合で厚くすると、圧力損失が増大するとともに、担体の質量が所定以上に増大することより、熱容量も増大し好ましくない。

【0031】 図3に示すように、本発明のセラミック製ハニカム構造体においては、第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを1番目の第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3〜5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が、逆台形状(図3(a))、糸巻き状(図3(b))、又は長方形状(セルごとになんらかの厚さ)(図3(c))で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ(薄くする比率は $1.10 \sim 3.00$ の範囲内とすればよい)、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させることが好ましい。このように構成することによって、熱容量や圧力損失の増加を抑えつつ耐エロージョン性の向上を図ることができる。

【0032】 また、本発明においては、最外周セルのセル隔壁厚さ(T_{r1})が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq T_{r1} / T_c \leq 3.00$ の関係を

有するとともに、最外周セルを1番目の第3の起点セルとして、そこから内方に連続する5〜20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r20}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r20}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の断面が、前述のように、逆台形状、糸巻き状、又は長方形状で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを基本セル隔壁厚さ(T_c)と一致させることが好ましい。このように構成することによって、圧力損失や耐熱衝撃性比の向上を図ることができる。

【0033】 また、本発明においては、セル隔壁厚さ($T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r20}$)のそれぞれを、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、上述のように、 $1.10 \leq (T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r20}) / T_c \leq 2.50$ 、さらには $1.20 \leq (T_{r1} \sim T_{r5} \sim T_{r20}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有するようにさらに限定した条件とすることが、熱容量や圧力損失を考慮したときに実用上好ましい。

【0034】 また、近年ハニカム担体がトラック等の大型の車両にも搭載される機会が増加する傾向があり、ハニカム担体としても大型のものをを用いる必要が生じている。大型のハニカム担体の場合(ハニカム外壁の断面形状が円形の場合、その直径が約144mm以上、即ち断面積が約160cm²以上の場合)、最外周セルを1番目の第1の起点セルとして、第1の終点セルを、最外周セルから内方に連続する10〜40番目、好ましくは、10〜30番目の範囲内のいずれかのセルまでとして、全体的に肉厚化部分を延長し、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r1} \sim T_{r10} \sim T_{r40}$)好ましくは($T_{r1} \sim T_{r10} \sim T_{r30}$)の、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比($T_{r1} \sim T_{r10} \sim T_{r40} / T_c$ 、好ましくは($T_{r1} \sim T_{r10} \sim T_{r30} / T_c$ を、通常は、 $1.10 \sim 3.00$ 、実用上は、 $1.10 \sim 2.50$ 、さらに実用上は、 $1.20 \sim 1.60$ となるように構成することが好ましい。

【0035】 本発明において、耐エロージョン性をさらに改良するために、開口端面10から軸方向に30mm以内の範囲Bにあるセル隔壁2の全部又は一部の気孔率の値を他の部分のセル隔壁の気孔率の値よりも5以上小さくすることが好ましい。これは、例えば通常のセル隔壁2(範囲B以外の部分のセル隔壁)の気孔率が28%の場合、範囲Bにあるセル隔壁2の一部又は全部の気孔率を23%以下とすることを意味する。この場合において、気孔率を小さくする開口端面10からの長さは一樣であっても良いが、各隔壁2ごとに0〜30mmの間で任意の長さを取ること、即ちこの長さが一樣でないことが好ましい。一樣にしないことで、気孔率が変化する境界部分の応力集中を緩和することができる。

【0036】 また、上記範囲Bにあるセル隔壁2の全部又は一部の壁厚を他の部分のセル隔壁2の壁厚よりも

厚くすることも耐エロージョンをさらに向上させるために好ましく、この場合においても壁厚の厚い領域が各隔壁2ごとに0~3mmの間で任意の長さを取ること、即ちこの長さが一様でないことが上記と同様応力集中を緩和する点で好ましい。

【0037】 上記のように、ハニカム構造体1の外周部側のセル隔壁を厚くしたり、開口端面10近傍の隔壁の気孔率を小さくしたり、外壁を厚くしたりすることは、特に隔壁の厚さが薄い場合に効果があり、この場合には隔壁厚さ T_c が $T_c \leq 0.056 \mu m$ であることが好ましい。

【0038】 また、B軸強度を0.8MPa以上とすることにより、排気ガス中の異物が隔壁に衝突した際の破損を低減することが出来、耐エロージョン性を向上させる上で好ましい。ここでB軸強度とは、JASO規格M505-87で規定されているものであって、軸方向に垂直かつセル隔壁に沿った方向で試料を切り出して測定された強度を意味する。

【0039】 本発明に用いられるセル隔壁及びハニカム外壁としては、例えば、コージェライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料から形成されてなるものを挙げることができる。

【0040】 また、本発明のハニカム構造体の断面形状としては、例えば、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形状を挙げることができる。中でも、円、楕円、長円が好ましい。

【0041】 また、本発明に用いられるセルの断面の形状としては特に制限はないが、例えば、三角形以上の多角形状、例えば正方形、長方形、及び六角形とすることを挙げることができ、中でも、三角形、四角形又は六角形のうちのいずれかであることが好ましい。

【0042】 本発明のハニカム構造体の用途には特に限定はなく、各種フィルターや触媒担体などの各種用途に用いることが出来るが、自動車排気ガス浄化用担体に用いることが特に好ましい。また、本発明のハニカム構造体は、図4に示すように触媒コンバーター容器に組み込んで使用されることが好ましい。ここで、ハニカム構造体13はコンバーター容器11内において、その外周面でリング12により把持されて組み込まれている。リング12としては特に制限はないが、通常、金属メッシュ製のものが使用される。なお、コンバーター容器11とハニカム構造体13の外周面との間には、マット、クロス等の把持材14を介在させることが好ましい。

【0043】 また、ハニカム構造体の最外周セル隔壁と外壁とが接する個所を肉盛り（接点肉盛り）したり、隣接する隔壁が、隔壁間が狭まりながら外壁と接する個所で、少なくともそれらの隔壁間において外壁の内側に肉盛り（V字接点肉盛り）して、上述の、隔壁（セル隔

壁）形状の高精度化、アイソスタティック強度の向上等の効果を維持しつつ、セル隔壁の厚さを相対的に薄くしてもよい。具体的には、セルのコーナー部を、1.2mm以下の曲率半径を有するように形成することが好ましく、また、セル隔壁とハニカム外壁とが接する交点が、1.2mm以下の曲率半径を有するように形成することが好ましい。

【0044】 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。例えばコージェライトを材質とするハニカム構造体は、例えば、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成が SiO_2 42~56重量%、 Al_2O_3 30~45重量%、 MgO 12~16重量%の範囲に入るように所定の割合に調整されたコージェライト原料に、造孔剤としてグラファイトを15~25重量%、及びPET、PMMA、架橋ポリスチレン、フェノール樹脂等の合成樹脂を5~15重量%添加し、メチルセルロース類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坯土とする。次いで、この坯土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマイクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度を1400~1435℃の間で焼成するという一連の工程により、製造することができる。

【0045】 一般に、気孔率を30%以下とするためには、平均粒子径の小さいタルク、具体的には平均粒子径7 μm 以下のタルクとタルクの平均粒子径の1/3以下のカオリンが用いられるが、本発明（第2の発明）の特徴は、原料として、平均粒径7 μm 以上の粗粒タルクと粗粒タルクの平均粒子径の2/3以下の微粒タルクを組み合わせ、且つ、平均粒径7 μm 以上の粗粒カオリンと粗粒カオリンの平均粒径の2/3以下の微粒カオリンを組み合わせることである。この様な組み合わせを用いることにより、気孔率、及び外壁の表面粗さ（ R_{a_s} 、 R_{zDIN_s} ）が第一の発明の範囲にはいるハニカム構造体を容易に製造することが出来る。粗粒タルクと微粒タルクの好ましい割合は10/90~60/40、粗粒カオリンと微粒カオリンの好ましい割合は10/90~60/40である。さらに、パンバリニーダー、加圧ニーダー、連続成形機等の練りが強く原料のバックینگが密になるような混練装置を用いて成形を行うことが、より気孔率が低く表面粗さの粗いハニカム構造体を製造する上で好ましい。なお、平均粒径とは、堀場製作所製LA-910（レーザー回折方式）で粒度分布を測定して得られた重量平均粒径をいう。

【0046】

【実施例】 次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、配合比における%は重量%を意味する。

【0047】 ハニカム構造体の製造

実施例1～4

表1に示す原料100%に対して、ヒドロキシプロピルメチルセルロース8%とラウリン酸カリ石鹸0.5%、ポリエーテル2%、水28%をミキサーで混合し、連続成形機に投入し、壁厚0.055mm、セル密度900セル/in²(140セル/cm²)のハニカムを成形した。これを所定寸法に切断し、最高温度1430℃で4時間保持し焼成した。

比較例1及び2

表1に示す原料100%に対して、メチルセルロース4%とステアリン酸ソーダ0.7%、水28%をオープン式シグマニーダーにて混練し坯土とした。これを真空中練機でシリンダー状坯土とし、これを押し出し成形機に投入し、壁厚55μm、セル密度900セル/in²(140セル/cm²)のハニカムを成形した。これを所定寸法に切断し、最高温度1430℃で4時間保持し焼成した。

【0048】 実施例1～4及び比較例1、2で得られたハニカム構造体の気孔率、平均細孔径及び外壁の平均表面粗さ(R_a)及びR_zDIN_sを以下の方法により測定した。

気孔率の測定

測定装置 ポロシメーター(マイクロメリティクス社製、オートポア9220型装置)

測定手順

(1) ハニカム構造体から0.1g以上の試料を切り出した。

(2) 試料を150℃で2時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。

(3) 容器内に水銀を注入し規定の細孔径に相当する圧力を加え、試料に吸収された水銀容積を求めた。

(4) 細孔分布は圧力と吸収された水銀容積から計算し求めた。

(5) 細孔容積は68.6MPa(700kgf/cm²)の圧力を加え吸収された水銀容積から計算し求めた。

(6) 気孔率は、総細孔容積より、以下の式で求めた。

気孔率% = 総細孔容積(1g当たり) × 100 / (総細孔容積(1g当たり) + 1 / 2.52)

表面粗さの測定

規格: ISO 42871/1

測定装置: テーラー・ホブソン社製、表面粗さ形状測定機、フォームタリサーフS4C

触針先端半径: 2μm

測定速度: 1mm/sec

測定方向: セル隔壁表面の長手方向に対して90°(図1(b)において、Dで示される方向)

測定長さ: 約25mm

測定箇所: 任意の5箇所を各2回測定しその平均値を測

定値とした。

【0049】 結果を表1に示した。比較例1で得られたハニカム構造体は、表面粗さR_a及びR_zDIN_sの値は大きくなったが、気孔率が30%を超えてしまった。比較例2で得られたハニカム構造体は、気孔率は30%より小さくなったがR_a及びR_zDIN_sの値が小さくなってしまった。実施例1～4で得られたハニカム構造体は気孔率、R_a及びR_zDIN_sが本発明のハニカム構造体の範囲に入るものであった。以上の結果より、本発明の製造方法を用いることにより気孔率が5%以上30%未満であり、且つ0.5μm ≤ R_a ≤ 5μm及び/又は5μm ≤ R_zDIN_s ≤ 50μmのハニカム構造体を容易に製造できることがわかった。

【0050】

【表1】

試験No.	調合割合(wt%)										平均粒子径比				炭化体の特性				外壁表面粗さ (μm) Ra/Rz/DIN
	タルクA (平均粒子径 μm)	タルクB (平均粒子径 μm)	カオリンA (平均粒子径 μm)	カオリンB (平均粒子径 μm)	アルミナ (平均粒子径 μm)	水酸化アルミニウム (平均粒子径 μm)	シリカ (平均粒子径 μm)	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	外壁A/外壁B	
実施例1	20 (12)	21 (8)	10 (10)	32* (3)	10 (5)	7 (2)	-	1/0.67	1/0.3	0.51	0.82	30	4.1	1.9	13.6				
実施例2	5 (11)	35 (7)	5 (15)	32* (10)	8 (5)	13 (2)	2 (4)	1/0.64	1/0.67	0.54	0.85	28	3.6	1.7	12.1				
実施例3	20 (7)	20 (4)	20 (7)	17 (2.5)	8 (3)	13 (1.5)	2 (2)	1/0.57	1/0.43	0.36	0.67	22	2.7	1.3	9.3				
実施例4	10 (20)	30 (4)	12 (7)	10 (2.5)	16 (3)	12 (1.5)	10 (2)	1/0.2	1/0.43	0.81	1.12	26	8.6	1.5	10.5				
比較例1	40 (8)	-	20 (6)	17* (6)	8 (5)	13 (2)	2 (4)	-	1/1	0.68	1.01	31	4.3	1.9	13.2				
比較例2	41 (4.5)	-	20.5* (1)	25 (0.4)	13.5 (4)	-	-	-	1/0.4	0.63	0.82	27	1.8	0.4	4.0				

*乾燥力オリン

【0051】 実施例5、6及び比較例3、4
実施例1～4と同様の製造方法により、セル密度900セル/ in^2 (140セル/ cm^2) であって、表2に示すセル隔壁厚さ及び気孔率のハニカム構造体(実施例5、6及び比較例3、4)を作成し以下の方法で耐エロージョン性を評価した。

【0052】 耐エロージョン性の評価
ハニカム構造体を直列4気筒、排気量1.8リットルのガソリンエンジンの排気ポートに、ハニカム構造体が把持、收容された金属キャンを接続した。即ち、サンプルをエンジンの直近に配置した。次に図5に示される条件

でエンジンを運転し、回転数が6000rpmとなったところで砥粒(炭化珪素、GC320、平均粒径50 μm)を0.1グラム投入した。さらに図5に示される条件でエンジンの運転を続け130秒を1サイクルとして、2サイクルに1回砥粒を投入しこれを連続的に繰り返した。合計の砥粒投入量を約2g～16g程度まで変えて数回の試験を行い、その結果から砥粒投入量が10gのときのハニカム構造体のエロージョン量(風蝕体積)を算出した。エロージョン量は、図6に示すように、ハニカム構造体1のエロージョン量を測定する側の加工端面にゴムシートを巻きつけ、その中に直径1.5mmのセラミック製ビーズ20を約3mmの高さで敷き詰めた後回収してビーズ体積を測定し、エロージョン試験後のビーズ体積と試験前のビーズ体積との差を取ることにより測定し、これを3回行った平均をエロージョン量とした。

【0053】 結果を表2に示す。ここで、熱容量の指標として、各ハニカム構造体の高密度を算出した。比較例3のサンプルは、耐エロージョン性は良好であったが、高密度が大きく熱容量が大きいことを示している。比較例4のサンプルは、高密度は小さく熱容量は低いが、エロージョン量が大きく耐エロージョン性が悪かった。これに対して、実施例5及び6のサンプルは耐エロージョン性も高密度も低く耐エロージョン性と低熱容量化がバランス良く改良されたことがわかる。特に、実施例5及び6のサンプルと比較例4のサンプルは高密度、即ち熱容量が近いにもかかわらず実施例5及び6のサンプルが少ないエロージョン量を示し、本願発明のハニカム構造体は、低熱容量化と耐エロージョン性の向上がバランス良く達成されたことがわかる。

【0054】
【表2】

19

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	嵩密度 (g/cm ³)
実施例5	140	0.066	0.066	85.1	28	2.0	0.291
実施例6	140	0.062	0.062	85.9	26	3.8	0.283
比較例3	140	0.086	0.086	80.7	35	1.8	0.336
比較例4	140	0.071	0.071	83.9	35	5.0	0.284

10

20

30

20

触媒担持品

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	嵩密度 (g/cm ³)
実施例7	140	0.062	0.062	85.9	26	0.4	0.283
比較例5	140	0.071	0.071	83.9	35	1.2	0.284

【0055】 実施例7及び比較例5

実施例7及び比較例5として各々実施例6及び比較例4で得られたハニカム構造体に触媒を担持させ、上記と同様の耐エロージョン試験を行った。触媒の担持は、ハニカム構造体を、活性アルミナ及び触媒貴金属を含む溶液中に浸漬し、余分な溶液を除去した後に焼き付けることにより行った。結果を表3に示す。実施例7及び比較例5より、触媒を担持させることにより耐エロージョン性が向上したが、この場合においても本発明のハニカム構造体（実施例7）は、比較例5のハニカム構造体よりも良好な耐エロージョン性を示した。

【0056】

【表3】

【0057】 実施例5、比較例4で得られたサンプルの表面粗さを上記方法により測定し比較例2の結果と共に表4に示した。また、これらのサンプルの細孔分布を上記と同様の方法により測定した。さらに、これらのサンプルのキャニング性を以下の方法で測定した。サンプルであるハニカム構造体の周りに把持材（0.2g/cm³）を巻き、SUS製のキャンに把持させた後、温度600℃で押しぬき速度1mm/min.でハニカム構造体を押しぬいたときの最大荷重（N）を測定しキャニング製の指標とした。

【0058】 これらの結果を表4に示す。表4より、実施例5及び比較例4のサンプルのR_a、及びR_zDI_Nは各々0.5μm以上、5μm以上であり、細孔分布は1μm以上の細孔径を有する細孔が90容量%以上であったが、比較例2のサンプルはR_a=0.4及び

50

Rz DIN₅ = 4であり、又細孔分布は1 μ m以上の細孔径を有する細孔が55容量%であった。さらに、実施例5及び比較例4のサンプルの押しぬき強度は480N及び510Nと高い強度を示し良好なキャニング性を示*

*したが比較例2のサンプルの押しぬき強度は205Nと低くキャニング性が十分でないことを示した。

【0059】

【表4】

	Ra ₅ (μ m)	Rz DIN ₅ (μ m)	押しぬき荷重 (N)
実施例5	1.7	11.9	480
比較例4	1.8	12.8	510
比較例2	0.4	4	205

【0060】 実施例8及び比較例6

次に、基本セル隔壁厚さに対して最外周のセルから内方へ10セルまでのセル隔壁厚さを表5に示すように厚くしたサンプル（図2に示すようなハニカム構造体）を実施例1～4と同様の方法で作成し、上記と同様の方法により触媒を担持させた後、上記と同様の方法にて耐エロージョン性を評価した。結果を表5に示す。本発明のサンプル（実施例8）は基本壁厚が0.056mmと非常※

※に薄いにもかかわらず、比較的良好な耐エロージョン性を示した。比較例6で得られたサンプルも基本壁厚が0.055mmと薄いわりには比較的良好な耐エロージョン性を示したが、外周側壁厚が実施例8のサンプルより厚いにもかかわらず実施例8のサンプルよりも多いエロージョン量を示した。

【0061】

【表5】

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)
実施例8	140	0.056	0.072	86.3	27	1.0
比較例6	140	0.055	0.081	85.9	35	1.8

【0062】 実施例9及び10

実施例1～4と同様の方法で基本セル隔壁厚さ0.047mm、最外周セルから内方へ10セルまでのセル隔壁厚さ0.067mm、気孔率27%のサンプルを作成し、上記と同様の方法で触媒を担持させ、さらに排気ガスの当たる端面から5mmの部分の気孔率を以下の方法により18%と低下させた後、上記と同様の方法で耐エ

30

サンプル（実施例9）及び端面の気孔率を低下させたサンプル（実施例10）の耐エロージョン性試験の結果を示す。基本セル隔壁厚さを0.047mmとすると、外周部側のセル隔壁を厚くしてもかなりのエロージョン量（3.3cm³）を示したが、端面の気孔率をさらに低下させることによりエロージョン量は1.8cm³に改良された。

【0065】

【表6】

【0063】 端面気孔率低下方法

セルペんに水を加え混ぜた後、シリカゾルを加え混ぜ、さらに界面活性剤を加え混ぜることにより、微粒セルペン（1～2 μ m）固形分を全体の90重量%、コロイダルシリカ（シリカゾル30重量%）固形分を全体の10重量%に界面活性剤が微量添加された成分が全体の40重量%、水が全体の60重量%の比のスラリーを作成した。次に、ハニカム構造体を乾燥機にて150℃、1時間以上加熱乾燥させた後取りだして重量を測定した。このハニカム構造体を常温になるまで放置した後、容器に端面強化深さまでスラリーを入れハニカム構造体を容器底まで付く様に1～2秒間含浸させた。ハニカム構造体を持ち上げ、振ってある程度液を落とした後、エアブローにて内部液を除去した。目詰まりが無いことを確認した後ホットブラスターにて乾燥（約130℃、風速2m/秒、3分以上）後、さらに乾燥機にて乾燥（150℃、1時間以上）した。これを上記ハニカム構造体の焼成条件にて焼成して、端面の気孔率を低下させた。

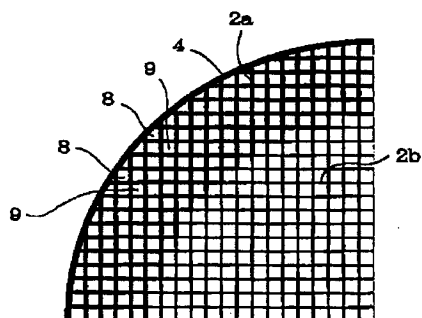
40

【0064】 表6に端面の気孔率を低下させなかった

50

	セル密度 (セル/cm ²)	基本隔壁厚 (mm)	肉厚部隔壁厚 (mm)	開口率(P) (%)	気孔率 (%)	投入量10gでの エロージョン量(cm ³)	端面の気孔率 (%)
実施例9	140	0.047	0.067	88.6	27	3.3	27
実施例10	140	0.047	0.067	88.6	27	1.8	18

【図2】



*【0066】

【発明の効果】 以上のように、本発明のハニカム構造体は、耐エロージョン性、低熱容量化及びキャニング性がバランス良く改良され、各種フィルターや触媒担体、特に自動車排気ガス浄化用触媒担体として有用なものである。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、低気孔率であるとともに外壁及び／又はセル隔壁の表面粗さの粗いハニカム構造体を容易に且つ経済的に製造することが出来、上記特質（良好な耐エロージョン性、低熱容量及び良好なキャニング性）を有するハニカム構造体の製造に有用な方法である。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す説明図であり、(a)は斜視図、(b)は平面図、(c)は側面図を各々示す。

【図2】 本発明の一実施態様である外壁近傍のセル隔壁を厚くした例を模式的に示す部分拡大図である。

【図3】 本発明のハニカム構造体の一実施態様である断面説明図であり、(a)は逆台形状、(b)は糸巻き状、(c)は長方形のセル隔壁を各々示す。

20

【図4】 本発明のハニカム構造体をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図である。

【図5】 エロージョン試験におけるエンジン回転数の条件を示す図である。

【図6】 エロージョン量の測定方法を模式的に示す説明図である。

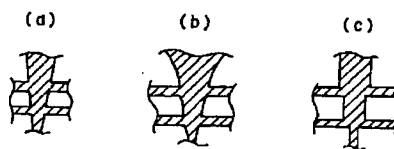
【符号の説明】

1…ハニカム構造体、2…セル隔壁、2a…外周セル隔壁、2b…基本セル隔壁、3…セル、4…外壁、8…最外周セル、9…最外周から2番目のセル、10…開口端面、11…コンバーター容器、12…リング、13…ハニカム構造体、14…把持材、20…ピース。

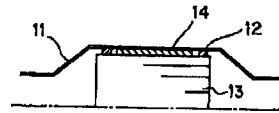
30

*

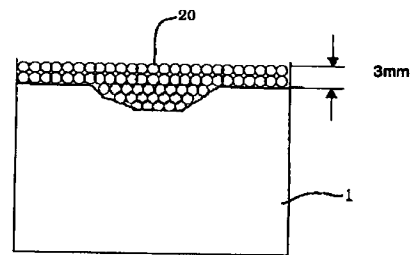
【図3】



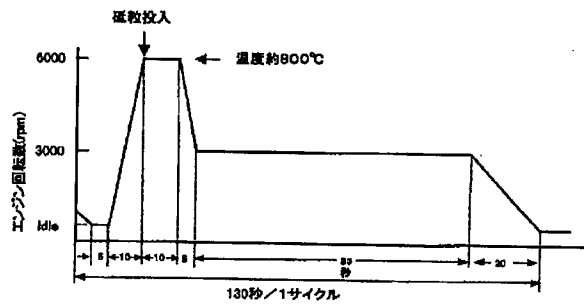
【図4】



【図6】



【图5】



(51)Int.C7.7

F I
F O I N 3/28
B O I D 53/36

テーマコード (参考)
301P 4G069
C

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA02 EA02
3G091 AA02 AB01 AB13 BA07 BA39
GA06 GA16 GA17 GB01X
GB10X GB13X GB15X GB17X
4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BC12
CA01
4D048 BB02 BB12 BB15 BB17
4G054 AA05 AB09 BD00
4G069 AA01 AA08 CA03 DA05 EA19
EA25 EA26 EA27 EB15X
EB16X EC09X EC09Y EC30